

EXPERIENTIA



MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Herausgeber:

A.v. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE

Bern

Zürich

Genève

Redaktion: P.-D. Dr. H. Mislin, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG., BASEL 10 - SCHWEIZ - SUISSE - SVIZZERA - SWITZERLAND

Telephon: Basel Nr. 4 98 00 - Telegr.-Adr.: Edita Basel

Vol. 1 - Nr. 1

15. April 1945

Fr. 2.—

INHALT - SOMMAIRE - SOMMARIO - CONTENTS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| E. GUYÉNOT: La dualité des «Prolans» urinaires | 1 |
| W. KUHN: Das statistische Problem der Gestalt fadenförmiger Moleküle | 6 |
| E. GÄUMANN: Über pathogene Pilze, die Pflanzen und Menschen befallen | 18 |

Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires - Comunicati provvisori - Brief reports

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| E. GÄUMANN und O. JAAG: Über induzierte Abwehrreaktionen bei Pflanzen | 21 |
| A. URSPRUNG und J. KOLLER: Beitrag zur Frage nach der Beteiligung lebender Stammzellen am Saftsteigen | 22 |
| W. H. SCHOPFER et Mlle M. GUILLOUD: La culture d'Eremothecium Ashbyii en milieu synthétique | 22 |
| R. WENNER und C. A. JOËL: Erste klinische Prüfungsergebnisse der Dehydro-doisylnsäure | 23 |
| H. GOLDMANN: Räumliche Reizsummation der helladaptierten Netzhaut | 24 |
| H. SÜLLMANN: Der Einfluß von Aneurin und Cholin auf die Spaltung von Tributyrin durch Serum und Erythrocyten | 25 |
| F. BUCHMÜLLER und H. KÖNIG: Einfaches Demonstrations-Flimmerphotometer | 26 |
| M. GEIGER-HUBER und H. HUBER: Über die Ursache des gegensätzlichen geotropischen Verhaltens von Sproß und Wurzel | 26 |
| H. KUHN: Äußere Abmessungen von Fadenmolekülen in Lösung | 28 |
| R. WIZINGER: Über Pyrylocyanine und Thiopyrylocyanine | 29 |
| E. A. ZELLER und A. MARITZ: Über den enzymatischen Abbau von Monoamino-dicarbon-säure-Derivaten | 30 |

Bücherbesprechungen - Compte-rendu des publications - Resoconti delle pubblicazioni - Reviews

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Lord Rayleigh, Cambridge University Press 1942 «The Life of Sir J. J. Thomson» (Ref. E. Miescher) | 30 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

Informationen - Informations - Informazioni - Informations

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Experientia vor (300) Jahren - Congrès zoologique, Lausanne - Schweiz. Tropeninstitut, Basel - Institut Pasteur, Paris | 31/32 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|

Die «Experientia» stellt sich die Aufgabe:

1. durch *zusammenfassende Originalartikel* in einer der wissenschaftlichen Hauptsprachen von Autoren aus verschiedenen Ländern über Forschungsergebnisse berichten zu lassen, die im Vordergrund des Interesses stehen;

2. kurze *vorläufige Mitteilungen* aufzunehmen;

3. durch Besprechung neuerschienener *Bücher*, durch Referate über *Kongresse* und *Versammlungen* sowie durch andere Mitteilungen über die bedeutendsten Ereignisse des naturwissenschaftlichen Lebens zu informieren.

«Experientia» si pone come compito di portare:

1. *articoli originali riassuntivi*, in una delle principali lingue usate dalla scienza, ad opera di autori di diversi paesi, su risultati scientifici di grande interesse;

2. *brevi comunicazioni provvisorie*;

3. *recensioni di nuovi libri, relazioni di congressi e riunioni*, come pure altre comunicazioni su importanti avvenimenti sul campo delle scienze naturali.

«Experientia»

1. publiera des *articles originaux* écrits dans une des langues principales sur les recherches scientifiques récentes;

2. publiera de *brèves communications*;

3. informera ses lecteurs des événements marquants de la vie scientifique, donnera des *comptes rendus concernant les récentes publications, les congrès et les assemblées*.

The aim of «Experientia» is:

1) to give information through *comprehensive original articles*, written by authors of various countries in one of the principal scientific languages, on the results of the latest researches;

2) to publish *brief reports*.

3) to give information about the most important events in natural science by means of *reviews of the latest books, reports on congresses and meetings*, as well as through other communications.

E X P E R .

Die «Experientia» erscheint am 15. jeden Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt beim unterzeichneten Verlag bezogen werden. Der Preis einer Einzelnummer beträgt Fr. 2.—. Bei direkter Zustellung durch den Verlag kostet das Jahresabonnement Fr. 20.—. Beim Versand ins Ausland erfolgt Zuschlag der Portokosten. Preise in Schweizerwährung.

Alle Zuschriften an die Redaktion der «Experientia» sind ausschließlich an den unterzeichneten Verlag zu richten.

Redaktionsschluß 25 Tage vor Erscheinungstermin, d. h. am 20. des Monats für den folgenden Monat.

Die Autoren erhalten für ihre Beiträge ein Honorar und auf Wunsch 100 Gratisseparatabzüge im Format 14,5 × 21 cm ohne Umschlag. Die Kosten für weitere Sonderdrucke und für Umschläge sind beim Verlag zu erfragen. Separatabzüge sind vor dem Druck der Zeitschrift zu bestellen.

Preise für Inland-Anzeigen: $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ Seite Fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 70.—; für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. Inseraten-Aannahme: *Senger-Annoncen*, Zürich 2, Gotthardstrasse 61, Tel. 25 22 02; Basel: Tel. 3 74 92.

Die «Experientia» wird in der Schweiz gedruckt.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstrasse 15, Tel. 4 98 00, Telegramm-Adresse: Edita Basel

L'«Experientia» paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Prix du numéro frs 2.—. Abonnement pour un an, chez l'éditeur, frs 20.—; pour l'étranger port en sus. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Adresser toute correspondance touchant la rédaction de l'«Experientia» exclusivement à l'éditeur soussigné.

Dernier délai d'admission pour les manuscrits: 25 jours avant la parution, c'est-à-dire le 20 du mois pour le numéro du mois suivant.

Il sera versé des honoraires aux auteurs pour leurs communications, et ils recevront gratuitement, s'il le désirent, 100 tirages à part de format 14,5 sur 21 cm., sans couverture. Pour le prix d'un nombre plus grand et pour la couverture, s'adresser à l'éditeur. Les tirages à part doivent être commandés avant l'impression du périodique.

Prix pour les annonces, en Suisse: $\frac{1}{4}$ page frs 200.—, $\frac{1}{2}$ page frs 120.—, $\frac{1}{4}$ page frs 70.—. Placements spéciaux: prix sur demande. Annonces: *Senger-Annoncen*, Zürich 2, Gotthardstrasse 61; tél. 25 22 02; Bâle: tél. 3 74 92.

L'«Experientia» est imprimée en Suisse.

Editions Birkhäuser S.A., Bâle 10 (Suisse), Elisabethenstrasse 15; tél. 4 98 00; adresse télégraphique: Edita Basel.

«Experientia» esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta a ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla Casa editrice sotto indicata. Il prezzo del singolo fascicolo è di fr. 2.—. L'abbonamento annuale, fatto presso la casa editrice, è di fr. 20.—. Per la spedizione all'estero vi è l'aggiunta delle spese di porto. I prezzi in divisa svizzera. Tutti gli invii alla redazione di «Experientia» sono da dirigere esclusivamente alla sottoscritta Casa editrice.

La redazione del numero si chiude 25 giorni prima del termine di uscita, cioè al 20 del mese, per il mese seguente.

Gli autori ricevono per i loro contributi un onorario e, su desiderio, 100 estratti nel formato 14,5 × 21 cm., senza copertina. Il costo di estratti in più e della copertina viene indicato, su richiesta, dalla Casa editrice. Gli estratti vanno ordinati prima della stampa della Rivista.

Prezzi per annunci dalla Svizzera: $\frac{1}{4}$ pag. fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ pag. fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ pag. fr. 70.—; per pagine speciali, accordi da stabilire. Gli annunci sono da dirigere a *Senger-Annoncen*, Zurigo 2, Gotthardstrasse 61; Tel. 25 22 02; Basilea: Tel. 3 74 92.

«Experientia» si stampa in Svizzera.

Casa editrice Birkhäuser AG., Basilea 10 (Svizzera), Elisabethenstrasse 15; Tel. 4 98 00; Indirizzo Telegrammi: Edita Basilea.

«Experientia» is published on the 15th of every month and can be obtained in any country through any book-store or direct from the undersigned publishers. The price of the individual number is frs. 2.—. By annual subscription direct from the publishers by inland post fr. 20.—. For dispatch to foreign countries an additional postage charge is made. Prices are in Swiss currency.

All communications to the editors of «Experientia» should be addressed to the undersigned publishers.

Editorial closure 25 days before the publishing date, i.e. on the 20th of the preceding month.

The authors receive for their contributions a fee and on demand, free of charge, 100 separate impressions 14,5 × 21 cm. without cover. For the prices of further separate impressions and covers, inquiries should be addressed to the publishers. Separate impressions must be ordered before the printing of the publication.

Prices for inland-advertising: $\frac{1}{4}$ page frs. 200.—, $\frac{1}{2}$ page fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ page frs. 70.—. Advertisement receiving offices: *Senger-Annoncen*, Zürich 2, Gotthardstrasse 61; Tel. 25 22 02; Basle: Tel. 3 74 92.

«Experientia» is printed in Switzerland.

Published by Birkhäuser AG., Basle 10 (Switzerland), Elisabethenstrasse 15; Tel. 4 98 00; Telegrams: Edita Basle.

HELVETICA PHYSICA ACTA

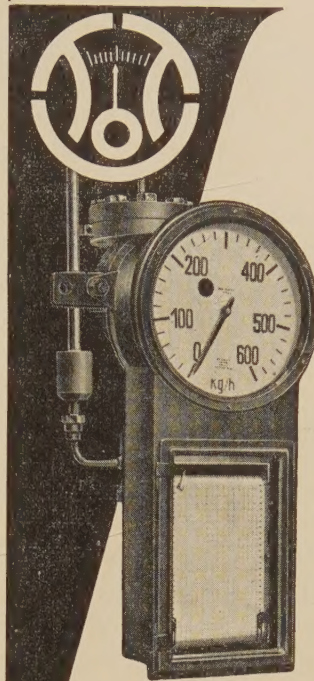
Jährlich 6 bis 8 Hefte

Abonnementspreis:

Schweiz Fr. 28.-, Ausland Fr. 34.-

Die Helvetica Physica Acta sind das offizielle Organ der Schweiz. Physikalischen Gesellschaft. Sie enthalten weitaus den größten Teil aller in der Schweiz oder von Schweizern im Ausland veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten aus allen Gebieten der Physik, sowohl experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen. Die Arbeiten erscheinen in den schweizerischen Landessprachen. – Für Mitglieder der Schweiz. Physikalischen Gesellschaft ist der Abonnementspreis in der Schweiz Fr. 18.50, im Ausland Fr. 24.–

VERLAG BIRKHÄUSER AG
BASEL



Elektrische
und kalorische
Meßinstrumente

Q1
ALE9

Meßwandler
Laboratoriums-
Meßeinrichtungen
Fernmessungen

Hochspannungs-
Oscillographen

Elektronen-
Mikroskop

Molekularpumpen

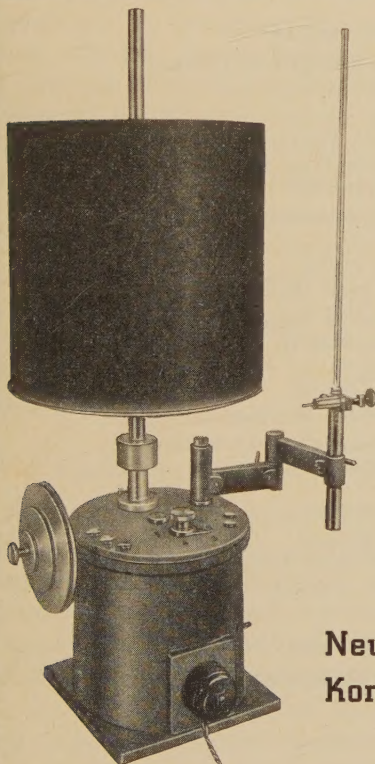
Seismographen

TRÜB, TÄUBER & CO. AG.

AMPÈRESTR. 3 ZÜRICH 10 TEL. 26 16 20

gegr.
1893

FABRIK ELEKTR. MESSINSTRUMENTE U. WISSENSCHAFTLICHER APPARATE



Registrier-
Apparate

Zeit-
schreiber

Elektro-
Stoppuhren

Physiolo-
gische
Apparate

Neu-
Konstruktionen

Elektrisches Kymographion

James Jaquet AG., Basel

Thannerstraße No. 19–25 · Telephon: 4 58 52

ECLOGAE GEOLOGICAE HELVETIAE

Jährlich zwei Hefte zu ca. Fr. 10.–

(je nach Umfang)

Die Eclogae Geologicae Helvetiae, das wissenschaftliche Publikationsorgan der Schweizerischen Geologischen Gesellschaft, veröffentlichen deutsch, französisch oder englisch abgefaßte Originalabhandlungen ihrer Mitglieder. Neben regionalen schweizerischen und ausländischen Arbeiten enthält die Zeitschrift auch Übersichtsdarstellungen aus den Gebieten der allgemeinen und angewandten Geologie, Stratigraphie, Tektonik und Paläontologie. Die Eclogae Geologicae Helvetiae werden in Jahresbänden zu zwei Heften den Mitgliedern der Gesellschaft gegen einen Jahresbeitrag von Fr. 12.– zugestellt

VERLAG BIRKHÄUSER AG
BASEL



VERLAG BIRKHÄUSER BASEL

Voranzeige

Dank der hilfsbereiten und aktiven Mitarbeit schweizerischer Wissenschaftler gelang es unserem Verlag, einen Beitrag zum Wiederaufbau einer Lehrbuchliteratur zu leisten. Neben der «*Experientia*», die mit der vorliegenden ersten Nummer zu erscheinen beginnt, und die weltweite Verbreitung finden soll, bilden das Fundament unserer Verlagsplanung die beiden Sammlungen:

Lehrbücher und Monographien der exakten Wissenschaften und Lehr- und Handbücher der Ingenieurwissenschaften.

Die Einzeldarstellungen dieser Sammlungen behandeln sowohl die lehrbuchreifen Spezialgebiete wie die noch in der Entwicklung der modernen Forschung stehenden Problemkreise der einzelnen Disziplinen und Wissenschaften. Unser Verlag versucht nicht nur, an der Überwindung der gegenwärtigen Lehrmittelnot, sondern auch am Neuaufbau der internationalen wissenschaftlichen Literatur mitzuhelfen. Die spätere Mitarbeit ausländischer Autoren soll dazu beitragen, die Reihen der Sammlungen, die den einzelnen Disziplinen der exakten Wissenschaften entsprechen, zu umfassenden Lehrwerken für Forschung und Studium zu vervollständigen.

Als erste Bände der Sammlungen, in welchen bis jetzt etwa 50 Bände projektiert sind, erscheinen demnächst:

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ERNST ZWINGGI Versicherungsmathematik (Mathematische Reihe, Band I) | E. BRANDENBERGER Röntgenographisch-analytische Chemie (Chemische Reihe, Band I) |
| ARTHUR LINDER Statistische Methoden (Mathematische Reihe, Band II) | E. VON DER PAHLEN Einführung in die Dynamik von Sternsystemen (Astronomisch-geophysikalische Reihe, Band I) |
| RUDOLF FUETER Einführung in die analytische Geometrie (Mathematische Reihe, Band III) | FRITZ STÜSSI Vorlesungen über Baustatik (Lehr- und Handbücher der Ingenieurwissenschaften, Band I) |
| F. E. LEHMANN Einführung in die physiologische Embryologie (Reihe der experimentellen Biologie, Band I) | HANS ZIEGLER Vorlesungen über Mechanik (Lehr- und Handbücher der Ingenieurwissenschaften, Band II-IV) |
| ERNST GÄUMANN Pflanzliche Infektionslehre (Reihe der experimentellen Biologie, Band II) | A. OSTROWSKI Vorlesungen über Infinitesimalrechnungen (Lehrbuch, 2 Bände) |

Ausführliche Prospekte über die einzelnen Publikationen sind bei deren Erscheinen durch den Verlag oder den Buchhandel zu beziehen.

VERLAG BIRKHÄUSER BASEL



La dualité des « Prolans » urinaires

Par E. GUYÉNOT, Genève

C'est en 1927 que ZONDEK et ASCHHEIM découvrirent les propriétés gonadotropes de l'urine de femme enceinte, sur lesquelles devaient être basées diverses méthodes pour le diagnostic précoce de la grossesse.

Cette action sur les glandes génitales est particulièrement nette chez les femelles immatures de nammi-fères. Si l'on injecte à une souris femelle impubère de l'urine de femme enceinte, on déclenche, dans ses ovaires, deux sortes de réactions. D'une part, la croissance d'un certain nombre de follicules qui atteignent rapidement la maturité (action *auxogène* ou de *maturité folliculaire*). Corrélativement, la décharge de folliculine produit, du côté de l'utérus et du vagin, un cycle oestrien prématuré (*puberté précoce*). D'autre part, les follicules mûrs subissent l'ovulation, deviennent hémorragiques, puis se transforment en corps jaunes (action *crinogène* ou de *lutéinisation*).

Ces effets sont, à première vue, identiques à ceux produits par les extraits ou les implantations d'hypophyse antérieure. Aussi, les principes actifs de l'urine ou « prolans » furent-ils bientôt assimilés aux hormones gonadotropes préhypophysaires. Assimilation prématurée, au moins quant à l'origine: tout indique, en effet, que les prolans sont produits par le placenta.

Deux questions importantes se posent à propos des effets de l'urine de femme enceinte: 1^o Malgré la dissimilitude des origines, les principes actifs de l'urine sont-ils identiques à ceux de l'hypophyse? 2^o L'urine contient-elle un seul facteur gonadotrope ou renferme-t-elle deux substances dont les effets sont, en un sens, antagonistes?

A. Dualité des gonadotropines préhypophysaires

Il est à peu près certain que les actions auxogène et crinogène de l'hypophyse antérieure sont dues à deux hormones différentes, de nature protéique, très difficiles à séparer, mais dont la première (auxogène) est beaucoup plus stable que la seconde (crinogène). Cette dualité repose sur les faits suivants:

a) L'effet des *implantations* de préhypophyse varie avec l'espèce qui a fourni l'implantat. Les hypophyses de bœuf ont une action mixte, mais principalement lutéinisante. Par contre, j'ai montré (1932, 1935) que les hypophyses de mouton, implantées sur femelles immatures de cobaye, ont une action auxogène pure.

b) Les *extraits* alcalins ou acides d'hypophyse de bœuf exercent un effet mixte, à prédominance crinogène. Toutefois, j'ai réussi à détruire le principe crinogène, plus labile, en soumettant les extraits à diverses actions (*hydrolyse acide, autolyse, digestion pepsique*): on obtient ainsi des extraits dont l'effet, quelle que soit la dose, est auxogène pur (1934, 1935).

c) La *filtration* sur bougie de porcelaine d'extraits alcalins bruts m'a, de même, permis de recueillir des fil-trats à action auxogène pure. On peut récupérer, dans la bougie, par filtration inverse, le principe crinogène (1933, 1935).

d) Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus par WALLEN LAWRENCE (1934), par EVANS (1936) et, avant tout, par FEVOLD, HISAW et LÉONARD (1932, 1934). En se basant sur la solubilité différentielle des deux hormones, à des pH définis, en présence de diverses concentrations en sulfate d'ammonium, ces auteurs ont réussi à séparer deux fractions: la fraction FSH (*follicle stimulating hormone*) qui produit seulement l'effet auxogène et la fraction LH (*lutetizing hormone*) à effet crinogène pur.

La dualité des hormones gonadotropes préhypophysaires ressort encore de l'action exercée par l'urine de femme castrée, qui est une action auxogène pure.

B. Action gonadotrope d'une urine de femme ovariectomisée (UFO)

J'ai suivi et étudié à fond, pendant plusieurs années, l'action gonadotrope de l'urine d'une femme ayant subi la castration chirurgicale (1935, 1936, 1938). Le principe est, selon toute vraisemblance, l'hormone auxogène que l'hypophyse continue à sécréter. En l'absence du récepteur normal (ovaire) capable de la fixer ou de l'utiliser, l'hormone est éliminée par l'urine.

Que l'on injecte, à des femelles immatures de cobaye, des doses faibles, moyennes ou fortes de cette urine, sous forme d'extrait (10 à 700 cc d'urine), la réponse est toujours la croissance d'un grand nombre de follicules (jusqu'à 15 ou 20), dont aucun cependant n'atteint la maturité complète, et dont aucun ne se lutéinise. Corrélativement, la décharge de folliculine entraîne l'ouverture vaginale et un rut prématuré plus ou moins complet.

Cette réponse, de type auxogène pur, est identique à celle que produisent, chez le cobaye, les implantations

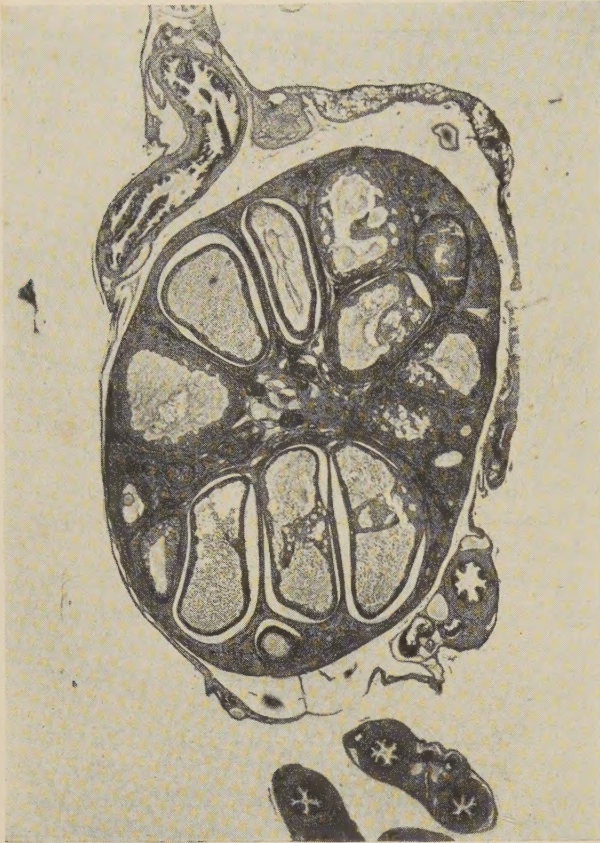


Fig. 1. Réaction auxogène, type UFO (ovaire en dentelle)

d'hypophyses de mouton ou les injections d'extraits préhypophysaires dont le principe crinogène a été séparé ou détruit. Sur coupes, les ovaires sont creusés des nombreuses cavités (antrums) des follicules en croissance: ovaires en dentelle (fig. 1).

Ces observations sont en accord avec celles de HAMBURGER (1931), de TYNDALL et de LEWIN (1936). Cependant, nombre d'auteurs attribuent, en outre, à l'urine de femme ovariectomisée, une action crinogène, indiquée par l'apparition de corps jaunes. Il est possible que ce soit le cas pour certaines urines. En ce qui concerne celle que j'ai étudiée, l'analyse expérimentale m'a permis de déceler quel est le mécanisme de la production des corps jaunes qui s'observent dans certaines circonstances. Ceux-ci résultent, non d'une action crinogène de l'urine, mais de la sécrétion, par l'hypophyse de l'animal lui-même, du principe lutéinisant. Il s'agit d'une réponse au rut prématuré déclenché par le traitement: c'est un effet secondaire.

Pour comprendre ce mécanisme, il faut envisager les relations qui s'établissent normalement entre l'ovaire et l'hypophyse. Dans un premier temps, l'hypophyse sécrète une hormone auxogène qui produit la croissance des follicules et la décharge d'œstrine. Cette dernière hormone, d'origine ovarienne, réagissant sur l'hypophyse, lui fait sécréter la deuxième hormone gonadotrope, crinogène, qui produit la lutéinisation, c'est-à-

dire la transformation des follicules en corps jaunes. Toutefois, cette sécrétion ne sera réalisée que si l'hypophyse est présente ou à l'état fonctionnel. C'est ce que montrent les faits suivants:

a) Chez les *très jeunes femelles immatures* de cobaye, dont l'hypophyse est encore incapable de répondre, l'effet de l'urine (UFO) est toujours auxogène pur, quelle que soit la dose.

b) Chez les *femelles plus proches de la maturité*, on observe, dans un certain nombre de cas, un début de lutéinisation (follicules à granuleuse pré-lutéinique, méroxanthosomes) ou même la formation de petits corps jaunes.

c) Chez les *femelles adultes*, où l'hypophyse est sûrement capable de répondre, l'effet dépend de la période du cycle à laquelle intervient le traitement. Si les injections sont faites, 13 à 15 jours après la dernière ouverture vaginale, c'est-à-dire quand la femelle est sur le point d'avoir un nouveau rut, on obtient l'effet auxogène (croissance de 10,15 follicules ou plus) suivi de la transformation des follicules en corps jaunes.

Si, par contre, le traitement a lieu de 3 à 7 jours après le rut précédent, l'effet reste auxogène pur. Il est bien évident que la différence de réaction ne peut être mise sur le compte du produit, puisqu'il s'agit du même extrait utilisé aux mêmes doses. Elle ne peut provenir que de l'état fonctionnel de l'hypophyse qui reste réfractaire aux stimulations à point de départ ovarien, pendant la première partie de la période séparant deux cycles œstriens consécutifs (GUYÉNOT et PONSE, 1936, 1939).

d) Les *ovaires greffés dans le rein de cobayes mâles* ne forment jamais de corps jaunes, ce qui est dû à une particularité de l'hypophyse des mâles (GUYÉNOT, BÄRTSCHI et PONSE, 1932; BÄRTSCHI et PONSE, 1934). Or, après traitement par l'UFO, ces ovaires greffés mûrissent un grand nombre de follicules, mais l'effet reste auxogène pur: il ne se forme jamais de corps jaunes, nouvelle preuve que l'urine de femme castrée n'a point d'action crinogène.

On ne peut invoquer l'existence de quelque facteur inhibant la lutéinisation, car il suffit de traiter ensuite les mâles par un extrait crinogène (extrait alcalin d'hypophyse, urine de femme enceinte) pour qu'aussitôt tous les follicules accrus se lutéinisent. Rien n'aurait donc empêché l'UFO de produire ce résultat, si elle avait contenu le facteur crinogène.

e) Enfin, démonstration péremptoire, chez les *femelles hypophysectomisées*, l'effet de l'UFO consiste dans la croissance de nombreux follicules, mais sans lutéinisation (GUYÉNOT, 1936, 1938; GUYÉNOT, HELD et PONSE, 1938).

De l'ensemble des expériences portant sur les extraits préhypophysaires et sur l'UFO, il résulte que l'hormone auxogène est un principe autonome, pouvant être présent à l'exclusion du principe crinogène. Par

voie de conséquence, l'hormone crinogène est, elle aussi, une hormone autonome, différente de la première.

C. L'effet crinogène

Les transformations produites, dans l'ovaire de cobaye, par les extraits bruts préhypophysaires et par l'urine de femme enceinte (UFE) sont rigoureusement superposables. Une description commune peut en être donnée.

a) *Lutéinisation vraie*. A doses faibles, et dans la mesure où il existe des follicules mûrs ou très proches de la maturité, les traitements crinogènes produisent leur transformation en corps jaunes. C'est la lutéinisation vraie, image de la lutéinisation physiologique. Notons, à ce propos, que la lutéinisation observée, dans certains cas, après traitement par l'UFO, est toujours une lutéinisation vraie, celle que produit normalement l'hypophyse.

Lorsque les follicules sont en croissance, mais encore éloignés de la maturité, on observe une lutéinisation vraie, mais partielle (méroxanthosomes; petits corps jaunes).

b) *Pseudolutéinisation*. Cette réaction est la seule qui soit vraiment *caractéristique* de l'effet crinogène. Nous avons vu, en effet, que l'apparition de corps jaunes peut être la conséquence d'un effet secondaire. Au contraire, la pseudolutéinisation ne s'observe jamais pen-



Fig. 3. Réaction crinogène: stade d'hépatisation

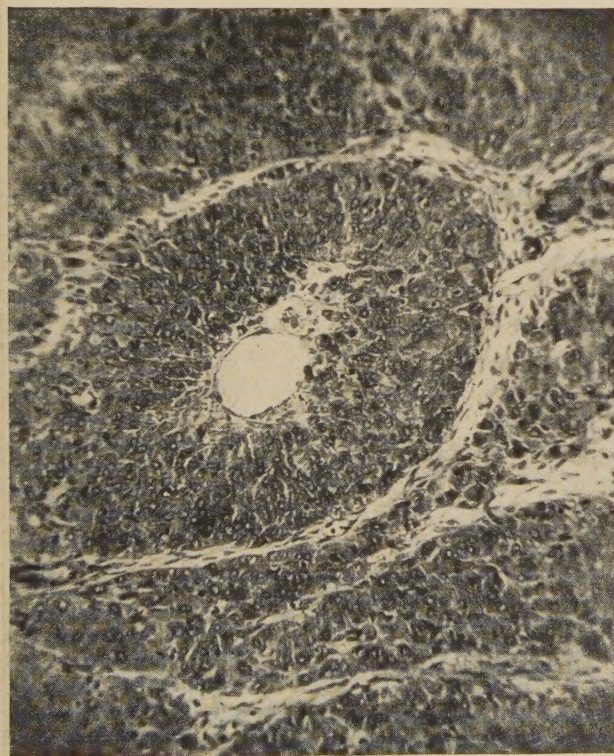


Fig. 2. Réaction crinogène: pseudolutéinisation; formation d'un faux corps jaune

dant le fonctionnement normal du complexe hypophyse-ovaire. Cette réaction, peu nette chez la souris, la rate, est, par contre, d'une absolue netteté chez le cobaye. Cet animal constitue le réactif d'élection pour l'étude du principe crinogène.

La pseudolutéinisation consiste dans l'*hypertrophie des cellules thécales* qui deviennent, en même temps, très éosinophiles. Elle s'obtient avec des doses moyennes et fortes. Les thèques des follicules moyens et gros s'hypertrophient, en même temps que le follicule est frappé d'atrésie: dégénérescence de l'ovocyte et de la granuleuse. Le follicule est bientôt réduit à une épaisse paroi thécale, délimitant une cavité qui se réduit, puis disparaît: ainsi prend naissance le *faux corps jaune* (fig. 2).

La pseudolutéinisation frappe toutes les cellules d'origine thécale: Hypertrophie des trainées de tissu interstitiel provenant de la dissociation des follicules ayant subi l'atrésie physiologique; hypertrophie de la paroi thécale des follicules déjà atrésés.

Si la dose est très forte, le processus se généralise. A part quelques follicules primaires qui persistent, tout l'ovaire n'est plus qu'une masse de faux corps jaunes de différentes tailles, serrés les uns contre les autres, polyédriques par pression réciproque. C'est le stade d'*hépatisation* (fig. 3).



Fig. 4. Réaction de type physiologique, déclenchée par l'hypophysiotrope d'UFE

Ces transformations de l'ovaire entraînent une stérilité prolongée; le tractus utéro-vaginal reste en diœstre. Ajoutons que lutéinisation et pseudolutéinisation se produisent, avec tous les extraits crinogènes, chez les femelles hypophysectomisées. Il s'agit d'une action directe de ces extraits sur les ovaires.

D. Les effets auxogènes

Bien que possédant certains traits communs (croissance de follicules; rut), les effets auxogènes sont bien différents selon qu'ils sont produits par l'hormone hypophysaire ou déclenchés par le prolane de l'UFE.

a) *Effet auxogène hypophysaire*. On obtient cet effet en traitant des femelles immatures de cobayes par l'implantation d'hypophyses de mouton, par l'injection d'extraits hypophysaires privés de principe crinogène, enfin par l'injection de l'UFO (fig. 1).

Il consiste – nous l'avons déjà vu – dans la croissance d'un grand nombre de follicules dont aucun n'atteint, en général, la maturité. Ce n'est donc qu'une image déformée de ce qui se passe au cours d'un rut normal.

Cet effet s'obtient aussi bien chez les femelles privées d'hypophyse. Il restaure, quoique d'une façon atypique, l'activité ovarienne que l'hypophysectomie avait supprimée.

b) *Effet auxogène de l'UFE*. Lorsque l'on se place dans certaines conditions (doses très faibles; urine chauffée ou ultrafiltrée), l'UFE exerce, sur les femelles

immatures de cobayes, un effet auxogène pur. Celui-ci diffère nettement de l'effet similaire de l'hypophyse.

La réaction consiste dans la croissance d'un, deux, parfois trois ou quatre follicules seulement, et ceux-ci aboutissent régulièrement au stade de maturité. Cette évolution correspond exactement à ce qui se passe au cours d'un rut spontané: c'est un effet auxogène de type *physiologique* (fig. 4).

De plus, cette réaction auxogène fait complètement défaut chez les femelles privées d'hypophyse. La présence de la glande pituitaire est indispensable à cette manifestation (GUYÉNOT et HELD, 1937, 1941; GUYÉNOT, 1938).

Enfin, chez les femelles immatures, la réaction est inconstante. Il y a toujours un certain nombre de jeunes femelles de cobayes qui ne répondent pas à des doses produisant, chez les autres, un effet indiscutable. Ce sont, en général, des femelles trop jeunes ou malades, ou dont la croissance est restée au-dessous de la normale.

Les différences dans le mode de croissance des follicules et dans le rôle de l'hypophyse montrent qu'il est impossible d'identifier le principe auxogène de l'hypophyse à l'hormone exerçant une action de même nature de l'UFE. J'ai émis l'hypothèse que le prolane, à action auxogène, est en réalité une hormone *hypophysiotrope* stimulant l'hypophyse et l'incitant à sécréter la véritable hormone auxogène. On comprend dès lors que la réaction soit du type physiologique, qu'elle fasse défaut chez les femelles hypophysectomisées, enfin qu'elle manque chez les femelles trop jeunes ou anormales dont l'hypophyse est incapable de répondre à ce stimulus.

E. Dualité des prolans de l'urine de femme enceinte (UFE)

Nous savons que l'hypophyse produit deux hormones gonadotropes, l'hormone auxogène et l'hormone crinogène. Nous savons que l'urine de femme enceinte contient une hormone crinogène que rien ne distingue de l'hormone crinogène de l'hypophyse. Nous savons enfin que cette urine contient une hormone à effet auxogène, mais dont le mode d'action (voie hypophysaire) et l'effet (type physiologique) sont bien différents de ceux de l'auxogène préhypophysaire. Cet ensemble de constatations impose l'idée que l'UFE contient aussi deux hormones dont l'une (crinogène) est probablement identique à celle de l'hypophyse, dont l'autre (auxogène hypophysiotrope) est certainement dissemblable de l'hormone auxogène préhypophysaire.

Cependant, l'idée que l'UFE doit ses propriétés à deux principes différents, adoptée dès le début par ZONDEK et ASCHHEIM, est loin d'être acceptée par la majorité des auteurs. Des endocrinologistes aussi réputés que COLLIP, SMITH (1938), FEVOLD (1937) soutiennent que l'urine de femme enceinte ne renferme qu'une seule hormone (a single unity) et que les deux prolans A et B, admis par ZONDEK et ASCHHEIM, n'ont

pu être isolés par personne. Récemment, lors d'une Conférence de standardisation, réunie à Genève, en 1938, sous les auspices de la Société des Nations, il a été proposé l'adoption d'un étalon international de gonadotropine urinaire (choriale) sans que l'idée d'une dualité hormonale ait été seulement envisagée.

Je pense que cette attitude tient à deux causes. En premier lieu, la majorité des auteurs ont travaillé sur la souris et la rate, animaux chez lesquels la discrimination entre effet hypophysotrope et action crinogène est toujours difficile. J'ai déjà indiqué que la femelle de cobaye constituait, à ce point de vue, le réactif de choix. D'autre part, beaucoup d'auteurs se sont contentés de peser les ovaires, ce qui donne des renseignements fallacieux. Seule, l'étude histologique permet un diagnostic précis de la réaction produite.

En second lieu, l'erreur peut provenir du fait que les *petites doses* d'UFE exercent l'effet hypophysotrope seul, tandis que les *fortes doses* produisent lutéinisation et pseudolutéinisation. D'où la croyance à l'existence d'un seul principe qui serait auxogène ou crinogène, selon la dose utilisée.

A cette thèse de l'unicité hormonale de l'UFE, je puis opposer les faits suivants:

a) En utilisant l'UFE à *doses croissantes*, on observe, en effet, avec de petites doses (0,1 à 1,5 cc, par exemple) une action auxogène pure; à doses plus fortes (1 à 15 cc) un effet mixte (croissance d'un ou de quelques follicules, arrêtée par la lutéinisation); enfin, à doses très fortes (15 à 60 cc), une pseudolutéinisation massive inhibant complètement l'effet auxogène. Tout se passe comme s'il y avait deux hormones, dont les taux ou les seuils d'action seraient dissemblables et dont les effets seraient antagonistes.

b) Par *ultrafiltration* de l'urine sur ultrafiltre de colodion Bechholz (6%), j'ai obtenu, dans certaines conditions de pH, un ultrafiltrat hypophysotrope pur et recueilli, dans l'ultrafiltre, le principe crinogène.

c) Par *chauffage de l'urine* à une température de 65° à 70°, on détruit progressivement le crinogène et on obtient un produit hypophysotrope pur (HELD et PONSE, 1935).

On peut objecter aux recherches de ce genre qu'elles ont été faites sur le plan qualitatif. Si la technique utilisée revient à détruire progressivement une hormone supposée unique ou à en abaisser le taux, l'effet hypophysotrope ne traduirait que le fait bien connu de l'action de petites doses.

De nouveaux essais quantitatifs, non publiés, m'ont montré que cette interprétation est insoutenable. Avec une urine hypophysotrope à la dose de 2 cc et crinogène à celle de 8 cc, j'ai obtenu des ultrafiltrats qui restent hypophysotropes purs à des doses comprises entre 20 et 400 cc, c'est-à-dire variant comme 2 et 20, au lieu de 2 et 8.

Ces constatations m'ont conduit à porter mon attention

sur les variations du rapport $\frac{\text{seuil crinogène C}}{\text{seuil hypophysotrope H}}$, en déterminant, dans une série de cas, par des titrages laborieux, la plus petite quantité d'urine exerçant l'effet hypophysotrope pur et la plus petite produisant l'effet crinogène. Comme test de ce dernier effet, je n'ai pas pris la lutéinisation vraie (corps jaunes) qui, nous l'avons vu, expose à trop d'erreurs, mais le début de la pseudolutéinisation thécale.

Ces recherches quantitatives ont été effectuées dans quatre séries d'expériences:

a) En déterminant les deux seuils pour des urines provenant de femmes différentes, j'ai constaté que le rapport $\frac{C}{H}$ variait de 2,8 à 20,0. C'est dire qu'il y a des urines contenant proportionnellement beaucoup plus de crinogène que d'autres.

b) Les mêmes déterminations, faites sur l'urine d'une même femme aux différents mois de sa grossesse, ont montré que le rapport $\frac{C}{H}$ varie de 1,75 (2^e mois) à 6,6 (6^e mois): l'hypophysotrope diminue lentement, tandis que le crinogène diminue beaucoup plus vite, le seuil C passant de 0,7 à 4,0.

c) En titrant les seuils H et C dans les précipités obtenus en soumettant l'urine à une demi-saturation par le sulfate d'ammonium, puis à la saturation complète, dans certaines conditions de pH, j'ai constaté que les $\frac{2}{3}$ de C sont précipités par demi-saturation et le $\frac{1}{3}$ restant par saturation, tandis que le principe H est réparti à peu près également entre les deux précipités.

d) Si l'on chauffe l'urine à 70° pendant 5, 10, 15 minutes et que, pour chaque prise, on détermine les seuils C et H, on constate que le pouvoir hypophysotrope devient 4, 10, 14 fois moindre, tandis que le pouvoir crinogène devient 25, 35, 60 fois plus faible (GUYÉNOT et RUFFONI, 1941). *Grosso modo*, le pouvoir crinogène est détruit 4 fois plus vite que le principe hypophysotrope.

Devant ces variations multiples du rapport $\frac{C}{H}$, il n'est plus possible de parler d'une hormone unique dont l'action serait hypophysotrope ou crinogène suivant la dose. Tous les faits, réactions dissemblables et même antagonistes, modes d'action différents nécessitant ou non la présence de l'hypophyse, séparation par certaines techniques de deux principes, variations du rapport des seuils C et H, indiquent que l'urine de femme enceinte contient bien deux principes et non pas un seul.

F. Conclusions

La préhypophyse sécrète deux hormones, l'auxogène et la crinogène. On peut, en détruisant ou éliminant le crinogène, obtenir des extraits à effet auxogène pur. L'urine de femme castrée ne contient que le principe auxogène: la lutéinisation, observée dans certains

cas, est un effet secondaire dû à l'intervention de l'hypophyse de l'animal traité.

L'urine de femme enceinte contient deux prolans: un principe crinogène identique à celui de l'hypophyse et agissant, comme ce dernier, directement sur l'ovaire; un principe hypophysiotrope, stimulant l'hypophyse de l'animal – dans la mesure où elle est présente ou capable de réponse – et se traduisant dans l'ovaire par un effet auxogène de type physiologique.

Les deux principes de l'UFE peuvent être séparés

ou l'un peut être détruit avec conservation partielle de l'autre. Les taux des deux prolans varient d'une urine à l'autre, pour une même urine au cours de la gestation ou au cours du chauffage.

L'existence de ces deux principes est importante à considérer lorsqu'on utilise, dans la pratique médicale, des extraits d'UFE qui sont, en réalité, des mélanges variables de deux hormones, dont les effets physiologiques et, par suite, les indications thérapeutiques ne sont certainement pas les mêmes.

Das statistische Problem der Gestalt fadenförmiger Moleküle

Von WERNER KUHN, Basel

Es gibt bekanntlich eine große Zahl von hochpolymeren Verbindungen, welche aus Fadenmolekülen aufgebaut sind. Beispiele hierfür sind Kautschuk, Polystyrol, Zellulose, Eiweißverbindungen und andere. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen kann einige Tausende bis einige Millionen betragen. Das gemeinsame Aufbauprinzip dieser Verbindungen besteht darin, daß eine große Anzahl von Atomen oder Atomgruppen miteinander linear zu einer Kette verbunden sind. Jedes Kettenglied wird durch normale chemische Bindungen mit seinen beiden Nachbarn (einem Vorgänger und einem Nachfolger, wenn wir der Kette entlang gehen), zusammengehalten (Hauptvalenzketten). Es ist das Verdienst von H. STAUDINGER, dieses Bauprinzip bei vielen Verbindungen festgestellt und dessen allgemeine Bedeutung erkannt zu haben¹.

1. Gestalt der Fadenmoleküle in ruhender Lösung

a) Allgemeines; Konstellationsisomerie

Wir fragen nun nach der Gestalt, welche ein Fadenmolekül annehmen wird, wenn es in einem Lösungsmittel suspendiert wird. Wir wollen dabei voraussetzen, daß das Lösungsmittel stofflich den Bausteinen, aus denen das Fadenmolekül aufgebaut ist, so ähnlich ist, daß eine starke Assoziation des Fadenmoleküls in sich selbst ausbleibt, daß also eine Zusammenballung des Moleküls zu einem Klumpen nicht, oder wenn doch, dann nicht aus energetischen Gründen stattfindet. Es sei bemerkt, daß die letztere Bedingung (fehlende Assoziation) in vielen Fällen, aber durchaus nicht immer erfüllt ist. Siehe die Bemerkungen am Schlusse dieser Übersicht.

Das Fadenmolekül, nach dessen Gestalt wir fragen, sei aus Z monomeren Resten zusammengesetzt. Dabei kann jeder monomere Rest (Isopren im Falle von Kautschuk, Styrol im Falle von Polystyrol) selbst wieder,

¹ Siehe insbesondere H. STAUDINGER, Die hochmolekularen Verbindungen. Berlin (1932).

in der Kettenrichtung gerechnet, aus mehreren, etwa aus j einzelnen Gliedern aufgebaut sein ($j = 4$ im Falle von Isopren; $j = 2$ im Falle von Styrol; siehe auch Spalte 4 in Tabelle 1). Der Weg vom Anfangspunkt nach dem Endpunkt des Moleküls besteht dann aus $Z \cdot j$ einzelnen Schritten.

Nun weiß man z. B. bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen, daß der Abstand eines C-Atoms vom nächsten gleich $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm ist und daß die Verbindungslinie zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom einen Winkel von 109° mit der Verbindungslinie vom zweiten zum dritten Kohlenstoffatom einschließt; man pflegt diesen Winkel als Valenzwinkel zu bezeichnen. Es ist weiter bekannt, daß das ganze Molekül um jede der vorkommenden C-C Verbindungslinien als Achse frei oder nahezu frei drehbar ist.

Wenn wir bei einem aliphatischen Kohlenwasserstoff etwa die Verbindungslinie vom ersten zum zweiten

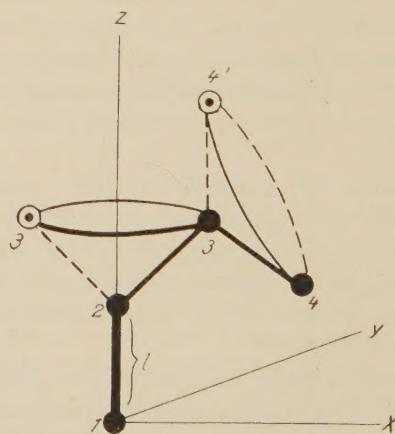


Fig. 1. Entstehung von Konstellationsisomeren infolge freier Drehbarkeit und teilweiser Festlegung von Valenzwinkeln.

Kohlenstoffatom in die z -Richtung legen (Fig. 1), so hat das Gesagte zur Folge, daß die Verbindungslinie vom zweiten zum dritten Kohlenstoffatom mit der z -

Richtung einen Winkel von 71° ($180-109^{\circ}$) einschließt, so daß das dritte C-Atom auf dem in Fig. 1 ausgezeichneten Kreis 3,3' liegen kann. Die Richtung vom dritten zum vierten C-Atom der Kette kann dagegen mit der z -Richtung alle Winkel, welche zwischen 0° und 142° liegen, einschließen, wobei der Abstand vom ersten zum vierten Kohlenstoffatom entsprechend verschiedene Werte annimmt (z. B. die Abstände 1-4 und 1-4' in Fig. 1). Die Verbindungslinie vom vierten zum fünften Kohlenstoffatom der Kette würde mit der z -Richtung bereits alle Winkel zwischen 0 und 180° einschließen können. Wir können daher feststellen, daß z. B. ein Kohlenwasserstoff mit 5 Kohlenstoffatomen (das n -Pentan) ganz verschiedene äußere Gestalten, wie sie beispielsweise in Fig. 2a, 2b und 2c angedeutet sind,



Fig. 2a, 2b und 2c. Konstellationsisomere Formen des n -Pentans.

annehmen kann. In keiner der Gestalten sind irgendwelche Valenzen auf Biegung oder Dehnung beansprucht, so daß die entstehenden Isomeren *energetisch ganz oder nahezu ganz gleichwertig* sind. Solche auf Grund von Valenzwinkelung und freier Drehbarkeit hervorgehende Formen eines und desselben Moleküls pflegt man seit einigen Jahren als *Konstellationsisomere*¹ zu bezeichnen. Man erkennt weiter, daß die Zahl der möglichen und energetisch gleichberechtigten Konstellationsisomeren mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome einer aliphatischen Kette rasch zunimmt.

Man erkennt qualitativ leicht, daß hochpolymere Verbindungen zufolge dieser Tatsache im allgemeinen eine sehr komplizierte Gestalt haben und es ist einleuchtend, daß viele Eigenschaften dieser Stoffe namentlich im gelösten und im elastisch festen Zustande hiermit zusammenhängen².

Die Mannigfaltigkeit der bei großen Werten der Kettengliederzahl möglichen Konstellationen können wir durch den Hinweis auf die Möglichkeit, *verschiedene Ringschlüsse* zu erzielen, besonders anschaulich machen. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen z. B. kann man durch geeignete Hilfsmittel etwa zwischen dem 10. und dem 16. Atom der Kette einen Ringschluß bewirken und zwar, wenn wir für die Reaktion genügend Zeit zur Ver-

fügung stellen, quantitativ, d. h. bei allen in der Lösung enthaltenen Kettenmolekülen. Das bedeutet, daß wir bei allen Molekülen *wenigstens von Zeit zu Zeit* eine Konstellation antreffen, bei welcher das 10. und 16. Atom der Kette einander räumlich sehr nahe kommen. Dasselbe gilt aber auch für das 12. und 18. und für das 12. und 23., das 7. und 23. Atom der Kette¹ usw.

Alle diese Hinweise, insbesondere auch der zuletzt genannte, zeigen, daß die Gestalt eines gelösten Fadenmoleküls für große Werte der Kettengliederzahl $Z \cdot j$ nicht nur kompliziert ist, sondern daß sie zufolge Brownscher Bewegung und freier Drehbarkeit *fortwährend wechselt*.

Wir werden indessen sehen, daß die Angabe einer einzigen Größe, nämlich des Abstandes h zwischen Anfangspunkt und Endpunkt die Eigenschaften des einzelnen Fadenmoleküls weitgehend festlegt. Dabei wird aber die Größe des Parameters h keine für alle Moleküle gleiche, sondern eine durch statistische Betrachtungen festzulegende Größe sein. Es wird also keine Rede davon sein, daß der Abstand h bei allen Molekülen von gegebener Kettengliederzahl $Z \cdot j$ derselbe wäre. Unsere erste Aufgabe wird darin bestehen, Angaben über die relative Häufigkeit zu machen, mit welcher die verschiedenen Abstände h in einer zunächst ruhenden Lösung zu treffen sind.

Bei dem Versuch, Angaben über die relative Häufigkeit verschiedener Werte von h für ein aus Z monomeren Resten aufgebautes Fadenmolekül *in ruhender Lösung* zu machen, stoßen wir zunächst auf die Schwierigkeit, daß beim Fortschreiten entlang der Kette die Richtung, welche wir beim k ten (z. B. 15.) Schritte antreffen, von der Richtung, die beim $(k-1)$ ten Schritte (z. B. beim 14.) vorgelegen hatte, nicht völlig unabhängig ist, indem ja der Valenzwinkel gleich $180-\beta$ sein muß. *Trotz freier Drehbarkeit um gewisse Richtungen als Achsen ist also die Fortschreitungsrichtung im k ten Schritte durch die vorangehenden teilweise vorausbestimmt.* Im Sinne einer Verstärkung dieser Abhängigkeit kommt hinzu, daß die Drehbarkeit in vielen Fällen nicht vollkommen ist.

b) Statistisches Fadenelement

Trotz dieser Schwierigkeit ist es möglich, zu einwandfreien, statistischen Betrachtungen über den Betrag des Abstandes h zwischen Molekülanfangspunkt und -endpunkt in ruhender Lösung zu gelangen. Es geschieht dies durch Einführung der *statistischen Fadenelemente*².

Um das Wesentliche zu sehen, erinnern wir uns an den vorhin besprochenen Fall des Butans und des Pentans. Wenn die Richtung vom ersten zum zweiten C-Atom in die z -Richtung gelegt wurde, so konnte die Richtung vom dritten zum vierten C-Atom mit der

¹ Siehe z. B. F. EBEL in K. FREUDENBERGS Stereochemie S. 535 und 825 (1933).

² Betreffend Eigenschaften von Lösungen vgl. z. B. W. HALLER, Kolloid-Z. 56, 257 (1931); 61, 26 (1932); betreffend Eigenschaften im elastisch festen Zustande K. H. MEYER, S. v. SUSICH und E. VALKO, Kolloid-Z. 59, 208 (1932) sowie insbesondere K. H. MEYER und C. FERRI, Helv. chim. acta 18, 570 (1935).

¹ Ringe mit hohen Gliederzahlen sind zuerst von L. RUZICKA gefunden, später namentlich von K. ZIEGLER bearbeitet worden.

² W. KUHN, Kolloid-Z. 68, 2 (1934), im folgenden als l. c. I bezeichnet.

z -Richtung Winkel zwischen 0 und 142° bilden (Fig. 1), während die Verbindungslinie vom 4. zum 5. C-Atom mit der z -Richtung schon jeden beliebigen Winkel bilden konnte (ohne daß Valenzwinkel auf Biegung beansprucht wurden). In Verallgemeinerung dieser Feststellung ist es einleuchtend, daß eine Voraussage über die Richtung, welche ein in der Kette späteres Glied mit der Fortschreitungsrichtung eines in der Kette früheren Gliedes bildet, um so schwieriger wird, je weiter die Kettenglieder auseinanderliegen. Je näher der Valenzwinkel an 180° liegt und je beschränkter die freie Drehbarkeit ist,

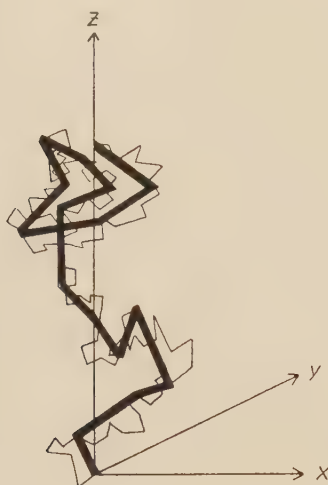


Fig. 3. Ersetzung des aus $Z \cdot j$ Gliedern bestehenden Fadenmoleküls (dünn ausgezogener Linienzug) durch ein aus N -statistischen Faden-elementen aufgebautes Molekül (stark ausgezogener Linienzug).

desto weiter müssen die Glieder auseinanderliegen, damit auf Grund der Fortschreitungsrichtung im früheren praktisch nichts mehr über die Fortschreitungsrichtung im späteren Glied vorausgesagt werden kann. Es sei s die Zahl der monomeren Reste, um die ich in der Kette vorwärts gehen muß, damit eine Voraussage der Fortschreitungsrichtung auf Grund der zu Anfang des betreffenden Molekülabschnittes vorhandenen Fortschreitungsrichtung unmöglich wird.

In diesem Falle teile ich das aus Z monomeren Resten aufgebaute Fadenmolekül in

$$N = \frac{Z}{s} \quad (1)$$

Abschnitte ein. Jeden dieser aus s monomeren Resten bestehenden Abschnitte bezeichne ich als *statistisches Faden-element*.

Jedes dieser statistischen Faden-elemente wird im Mittel eine Länge A besitzen, deren Größe von der genauen Wahl von s abhängt (siehe Gleichung 7). Bildlich ist die Einführung der statistischen Faden-elemente in Fig. 3 anschaulich gemacht: Der dünn ausgezogene $Z \cdot j$ -gliedrige Linienzug wird durch den stark ausgezogenen, N -gliedrigen Linienzug ersetzt. Jedes Teilstück des N -gliedrigen Linienzugs ist ein statistisches Faden-element und hat die Eigenschaft, daß die Fortschrei-

tungsrichtung von den Fortschreitungsrichtungen in den benachbarten statistischen Faden-elementen unabhängig ist. Für den N -gliedrigen, stark ausgezogenen Linienzug ist damit eine einwandfreie, statistische Behandlung möglich.

c) Verteilungsfunktion von h in der ruhenden Lösung

Wir legen den Anfangspunkt des aus N -Gliedern von der Länge A zusammengesetzten Moleküls in den 0-Punkt eines x - y - z -Koordinatensystems (Fig. 3) und interessieren uns zunächst für die z -Koordinate des Fadenendpunktes. Wir können dieselbe etwa folgendermaßen ermitteln¹:

Bei jedem Schritt, d. h. beim Durchlaufen eines statistischen Faden-elementes kommen wir im Durchschnitt um eine Strecke $\frac{A}{\sqrt{3}}$ entweder in der positiven oder in der negativen z -Richtung weiter. Nach jedem Schritt ist durch Würfeln festzustellen, ob der nächste Schritt in der positiven oder in der negativen z -Richtung zu erfolgen hat, indem ja die Fortschreitungsrichtung in einem gegebenen statistischen Faden-element durch die Fortschreitungsrichtung, die beim vorhergehenden Element vorgelegen hatte, nicht präjudiziert wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 10 aufeinanderfolgende Schritte *alle* in der positiven z -Richtung zu erfolgen haben, ist dann gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei 10maligem Würfeln lauter gerade Zahlen geworfen werden.

Über diese Wahrscheinlichkeit können zuverlässige Aussagen gemacht werden. Es ist beispielsweise 252mal wahrscheinlicher, daß bei 10maligem Würfeln insgesamt 5 gerade und 5 ungerade Augenzahlen auftreten, als daß lauter gerade Zahlen auftreten. Bei 12maligem Würfeln würde das Ergebnis: 6 gerade und 6 ungerade Zahlen, 924mal wahrscheinlicher sein, als das Auftreten von lauter geraden Zahlen, und bei 40maligem Würfeln würde die entsprechende Zahl gleich $1000 \cdot 10^9$. Entsprechend größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die z -Koordinate des Molekülendpunktes in der Nähe von $z = 0$ zu suchen ist, als dafür, daß sie sich in maximaler Entfernung vom Molekülanfangspunkt befindet. Man sieht, daß bei einigermaßen großen Zahlen N der im Molekül vorkommenden statistischen Faden-elemente die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Endpunkt in nicht sehr großer Entfernung vom Molekülanfangspunkt liegt, außerordentlich viel größer ist als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der Endpunkt in maximal möglicher Entfernung vom Molekülanfangspunkt befindet. Wir sehen, daß eine annähernd gestreckte Form der Fadenmoleküle aus statistischen Gründen bei großen Werten von N praktisch genommen nicht vorkommt.

Die damit skizzierte Betrachtung ist vom eindimensionalen Fall (Frage nach der z -Koordinate des Molekülendpunktes) ins Räumliche zu übertragen (Frage

¹ W. KUHN, I. c. I. Eine ähnliche Überlegung findet sich in einer etwas später erschienenen Arbeit von E. GUTH und H. MARK, *Mh. Chem.* 65, 445 (1934). Ferner ist im Grunde dasselbe Problem, das Problem des «Irrwegs» in früheren Arbeiten (1880 ff.) von Lord RAYLEIGH (siehe z. B. *Scientific Papers*, Vol. VI, 604, 627) behandelt worden.

nach dem Abstand h des Moleküleendpunktes vom Anfangspunkt ohne Rücksicht auf die Richtung des Vektors h). Als Ergebnis erhalten wir die Aussage, daß in einer Lösung, welche G Fadenmoleküle pro Kubikzentimeter enthält, die Anzahl von Molekülen, bei denen der Abstand vom Anfangspunkt zum Endpunkt zwischen h und $h + dh$ liegt, gleich ist

$$dG_{h, h+dh} = G \cdot W(h) dh \quad (2)$$

mit

$$W(h) dh = \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3} N A^2}} \right)^3 \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3}{2} \frac{h^2}{N A^2}} h^2 dh \quad (3)$$

Die Funktion $W(h)$, d. h. die relative Häufigkeit, mit welcher an einem N -gliedrigen Fadenmolekül ein Abstand vom Betrage h angetroffen wird, ist in Fig. 4

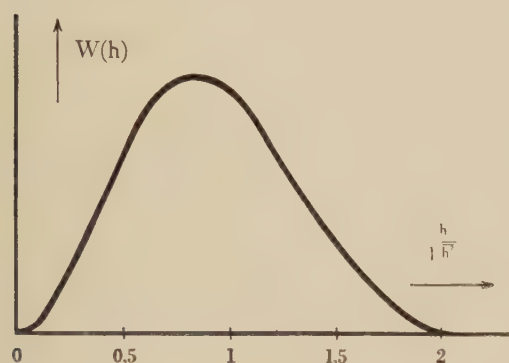


Fig. 4. Häufigkeit verschiedener Werte des Abstandes h zwischen Molekülanfangs- und Endpunkt.

graphisch dargestellt. Der Mittelwert des Quadrates des Abstandes h ist auf Grund von (2) und (3) leicht anzugeben; er ist gleich

$$\bar{h}^2 = N \cdot A^2 \quad (4)$$

In Worten gesagt heißt dies, daß in ruhender Lösung das mittlere Abstandsquadrat \bar{h}^2 zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt proportional mit N und damit auf Grund von (1) auch proportional dem Polymerisationsgrad Z zunimmt, bzw. daß der mittlere Abstand selber proportional der Quadratwurzel aus dem Polymerisationsgrade wächst.

Hiernach ist die Gestalt eines Fadenmoleküls in Lösung die eines sehr lose gebauten Knäuels, wie er in Fig. 5 anschaulich gemacht wird. Der Zwischenraum zwischen den Fadenteilen (der in Fig. 5 schwarze Hintergrund) ist durch das Lösungsmittel ausgefüllt.

Die für die ruhende Lösung geltende Verteilungsfunktion (3) erinnert stark an das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für die in einem Gas enthaltenen Moleküle. Von dem letzteren Gesetz unterscheidet sich die Funktion (3) namentlich dadurch, daß die Temperatur in (3) nicht vorkommt. Die relative Häufigkeit der verschiedenen möglichen Molekül-Konstellationen (z. B. Fig. 5) ist also bei allen Temperaturen, bei

welchen die Voraussetzungen gelten (fehlende innere Assoziation!), dieselbe.

Vergleich mit der hydrodynamischen Länge L des Fadenmoleküls. Zum Vergleich mit dem Abstand h im statistisch geknäuelten Fadenmolekül fragen wir nach dem Abstand L , den der Moleküleendpunkt vom Anfangspunkt in der ohne Deformierung von Valenzwinkeln gestreckten Zickzackkette besitzen würde. Es besitze im allgemeinen Fall jedes Kettenglied vom nächstfolgenden einen Abstand l (vgl. Fig. 1); der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern sei $180-\beta$. (Falls nicht alle Kettenglieder gleich sind, wollen wir mit Mittelwerten von l und β rechnen; eine Unterscheidung verschiedener Werte von l und β wäre möglich, würde aber das Bild nur unwesentlich ändern.) Da jetzt jeder monomere Rest, in der Kettenrichtung gemessen, aus j -Kettengliedern besteht, so wird die Länge b des einzelnen monomeren Restes, wenn er zu einer möglichst geradlinigen Zickzackkette ausgerichtet ist, gleich

$$b = j l \cos \frac{\beta}{2} \quad (5)$$

Die Gesamtlänge L des aus Z monomeren Resten aufgebauten Fadens wird entsprechend gleich

$$L = Z \cdot b = Z j l \cos \frac{\beta}{2} \quad (6)$$

proportional dem Polymerisationsgrade Z . Aus Gründen, welche später klar werden, wollen wir L als hydro-

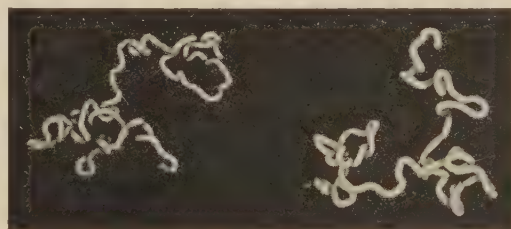


Fig. 5. Beispiel eines statistisch geknäuelten Fadenmoleküls, praktisch verwirklicht z. B. durch eine in Wasser gelöste Methylzellulose vom Polymerisationsgrad $Z = 2500$.

dynamische Länge des Gesamtfadens und b als hydrodynamische Länge des monomeren Restes bezeichnen.

d) Betrag von A ; Vorzugswert A_m der Länge des statistischen Fadenelementes

Wir haben soeben gesehen, daß in einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekülen der Abstand h nur proportional \sqrt{Z} , L dagegen proportional Z zunimmt. Daraus folgt, daß L rascher als h zunimmt, daß also h hinter L um so mehr zurückbleibt, je höher der Polymerisationsgrad Z ist (siehe auch Fig. 5). In welchem Maße dies praktisch der Fall ist, d. h. die Größe von \bar{h} , hängt, wie man aus (4) entnimmt, ganz wesentlich von der Länge A des statistischen Fadenelementes ab. Wie wir schon feststellten, muß A seiner-

seits von s (Zahl der monomeren Reste in einem statistischen Fadenelement) abhängen. Da s in gewissen Grenzen frei gewählt werden kann, muß Entsprechendes für A gelten. Wir fragen daher nach der *Abhängigkeit der Länge A von der Zahl s* .

Die Antwort lautet: Es ist

$$\overline{A^2} = j s l^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} \quad (7)$$

Dies ergibt sich durch Kombination der statistischen Formel (4) mit einem von H. EYRING¹ auf rein *geometrischem* Wege (durch Integration über alle geometrisch möglichen Konstellationen) gefundenen Ausdruck für den Mittelwert von h^2 . Dabei ist, um es zu wiederholen, j die Zahl der Kettenglieder im monomeren Rest, l deren Länge, $180 - \beta$ der Valenzwinkel, $s \cdot j$ die Zahl der Kettenglieder im statistischen Fadenelement. Die in Formel (7) vorgenommene Festlegung der Länge A des statistischen Fadenelementes (als Funktion von s) hat zur Folge, daß der nach Formel (4) zu berechnende Betrag des mittleren Abstandes h von der bereits hervorgehobenen Willkür in der Wahl von s (Zahl der monomeren Reste in einem statistischen Fadenelement) nicht berührt wird. Wenn wir A^2 aus (7) in die Formel (4) einsetzen und dabei berücksichtigen, daß $N = Z/s$ ist, so sehen wir tatsächlich, daß h^2 nur vom Polymerisationsgrade Z , aber nicht mehr von s abhängt. Wir können also, ohne das Ergebnis (4) zu ändern, für s ganz beliebige Werte wählen, wenn wir nur die zugehörige Länge A des statistischen Fadenelementes durch die Beziehung (7) festlegen. Die Freiheit, die wir in der Wahl von s erhalten, geht damit noch weiter als wir ursprünglich beabsichtigten: ursprünglich sollte ja s eine mäßig große Zahl wie 5 oder 7 sein; jetzt können wir es, formal wenigstens, beliebig klein machen.

Daß aber dann, wenn wir s zu klein wählen, eine gewisse Einbuße an der Richtigkeit der Beschreibung eintritt, erkennen wir am besten, wenn wir beispielsweise

$$s = \frac{1}{j}$$

machen. Es bedeutet dies, daß wir jedes einzelne Kettenglied als statistisch unabhängiges Element betrachten. Nach (7) muß dann dessen Länge A , welche in Wirklichkeit gleich l ist, durch

$$l' = l \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}} \quad (8)$$

ersetzt werden. Da in allen vorkommenden Fällen β kleiner als $\frac{\pi}{2}$ und daher

$$\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} > 1$$

ist, heißt dies: auch dann, wenn die einzelnen Kettenglieder nicht voneinander unabhängig sind, wenn vielmehr die Länge des Kettengliedes gleich l und der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern gleich $(180 - \beta)$ ist, können wir so tun, als ob die einzelnen Kettenglieder unabhängig wären, wenn wir ihnen

bei der Berechnung von h^2 anstatt der wahren Länge l formell die größere Länge

$$l' = l \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}}$$

zuschreiben. Unzulänglich ist diese Beschreibung deswegen, weil wir hier dem statistischen Element eine Länge l' zuschreiben, welche es überhaupt nie haben kann. Der Faktor

$$\sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}}$$

ist z. B. für $\beta = 71^\circ$ (aliphatische Kohlenwasserstoffe) gleich $\sqrt{2} \simeq 1,41$.

Lassen wir jetzt s anwachsen, so sehen wir, daß die Länge A , welche wir dem statistischen Fadenelement zuordnen müssen, gemäß Gleichung (7) nur proportional mit \sqrt{s} zunimmt, während die *mögliche* Länge, die das betreffende Fadenstück haben kann, ohne daß die Valenzen auf Biegung beansprucht werden, also die *hydrodynamische Länge* $s \cdot b$ eines aus s monomeren Resten bestehenden Kettenstückes, proportional s zunimmt. Wir werden daher einen Wert s_m finden können, bei welchem die dem statistischen Fadenelement zuzuordnende Länge A_m (aus s_m nach Gleichung (7) zu berechnen) mit der hydrodynamischen Länge eines aus s_m monomeren Resten bestehenden Kettenstückes gerade übereinstimmt. Den Wert von s_m , für welchen dies zutrifft, wollen wir als *Vorzugswert* s_m bezeichnen, die entsprechenden Werte

$$N_m = \frac{Z}{s_m} \quad (9)$$

und

$$A_m = \sqrt{s_m \cdot j} \cdot l \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}} \quad (10)$$

als *Vorzugswerte der Größen N und A* .

Einige Zahlenwerte von s_m und A_m , wie sie sich bei verschiedenen hochpolymeren Verbindungen ergeben haben, sind nachstehend zusammengestellt¹. Hierbei ist, um es zu wiederholen, s_m die Anzahl von monomeren Resten, welche zu einem statistischen Fadenelement zusammengefaßt werden müssen, damit dieses die Eigenschaft hat, daß seine Länge A_m (welche bei der Berechnung von h^2 in (4) einzusetzen ist) gerade gleich der hydrodynamischen Länge (gleich $s_m \cdot b$) eines aus s monomeren Resten zusammengesetzten Fadenteiles wird. Die Tabelle zeigt, wie zu erwarten, daß s_m um so größer ausfällt, je sperriger das in Frage stehende Molekül gebaut ist. Auf die Bestimmung von s_m aus experimentellen Daten kommen wir weiter unten zurück (§ 4 d).

2. Abstand h als Parameter zur Festlegung des «Zustandes» des einzelnen Fadenmoleküls

Es zeigt sich, daß der Abstand h zwischen Anfangs- und Endpunkt eines Z -gliedrigen Fadenmoleküls ein

¹ Nach einer Arbeit von W. KUHN und H. KUHN, *Helv. chim. acta* 26, 1394 (1943), insbesondere S. 1450/51. Diese Arbeit ist im folgenden als I. c. II bezeichnet.

¹ H. EYRING, *Phys. Rev.* 39, 746 (1932).

Tabelle I

Werte für A_m und s_m [Kolonnen 5 und 6] für hochpolymere Stoffe auf Grund der an den Lösungen beobachteten Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

| Polymerhomologe Reihe | Lösungsmittel | Grundmolekel | j | $A_m 10^8$ | s_m |
|-------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------|---|------------|-------|
| Methylcellulose | Wasser | $-C_6H_7O_2(OCH_3)_x(OH)_{3-x}$ | 5 | 130 | 25 |
| Nitrocellulose | Aceton | $-C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ | 5 | 190 | 37 |
| Paraffin | Benzol | $-CH_2-$ | 1 | 14 | 11 |
| Polyvinylchlorid | Dioxan | $-CH-CH_2-$ Cl | 2 | 22 | 9 |
| Polystyrol, bei 20° C polymerisiert | Toluol | $-CH-CH_2-$ C ₆ H ₅ | 2 | 35 | 14 |
| Polyacrylsäure | Wasser | $-CH-CH_2-$ COOH | 2 | 64 | 26 |
| Kautschuk | Benzol | $-CH_2-C-CH-CH_2-$ CH ₃ | 4 | 13 | 2,8 |

Parameter ist, durch welchen der «Zustand» des Moleküls weitgehend festgelegt wird. *Tatsächlich werden wir sehen, daß z. B. die Entropie des einzelnen Fadenmoleküls, die mechanische Rückstellkraft, welche den Abstand h zu vermindern trachtet, sowie die Anisotropie der Doppelbrechung als Funktionen von h angegeben werden können.*

Der Zustand des Riesenfadenmoleküls wird also durch den Parameter h in ähnlicher Weise bestimmt, wie etwa der Zustand eines idealen Gases bei gegebener Temperatur durch das Volumen festgelegt wird.

Entropie und mechanische Rückstellkraft des Einzelfadens als Funktion von h

Die Tatsache, daß schon dem einzelnen Fadenmolekül eine von h abhängige Entropie zuzuordnen ist, folgt sofort aus der in Gleichung (3) festgehaltenen Tatsache, daß das einzelne Fadenmolekül ein statistisches System ist, welchem die vom Parameter h abhängige Wahrscheinlichkeitsfunktion (3) entspricht. Auf Grund des bekannten Boltzmannschen Prinzips folgt daraus für die Entropie S des Fadenmoleküls:

$$S = k \ln W = -k \frac{3}{2} \frac{h^2}{NA^2} \tag{11}$$

Aus dieser Beziehung, in welcher k die Boltzmannsche Konstante bedeutet, läßt sich in bekannter Weise die auf den Faden wirkende mechanische Rückstellkraft berechnen (siehe auch unten Gleichung 16 sowie § 3). Durch Berücksichtigung der beim Dehnen von elastischem Kautschuk erfolgenden mittleren Änderungen des Parameters h^1 war es daher auf Grund von (11) möglich, den Elastizitätsmodul ϵ von Kautschuk quantitativ mit der Molekülgröße, bzw. mit dem Molekulargewicht M_f der zwischen den Vulkanisierungspunkten

liegenden Fadenstücke in Beziehung zu setzen¹. Es gilt darnach näherungsweise

$$\epsilon = 7 RT \frac{\varrho}{M_f}$$

ϱ ist dabei die Dichte des elastisch festen Kautschuks, R die Gaskonstante.

Um nun die Eigenschaften eines Fadenmoleküls in Abhängigkeit vom Wert des Parameters h genauer kennen zu lernen, betrachten wir nach einer Überlegung von W. KUHN und F. GRÜN² ein Fadenmolekül, welches aus N statistischen Fadenelementen aufgebaut ist und bei welchem Richtung und Größe des Abstandes h zwischen Fadenanfangspunkt und Fadenendpunkt konstant gehalten werden; wir fragen dann nach der Anzahl $dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta}$ von statistischen Fadenelementen, deren Achse mit der Richtung des Vektors h einen Winkel bildet, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt. Die Antwort lautet³: Die gesuchte Anzahl ist gleich

$$dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \frac{N\beta}{\sin \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \frac{\sin \vartheta}{2} d\vartheta \tag{12}$$

wobei

$$\beta = \mathfrak{L}^* \left(\frac{h}{NA} \right) \tag{13}$$

ist. \mathfrak{L}^* ist die inverse Langevinsche Funktion des Argumentes

$$\frac{h}{NA}$$

Ihr Verlauf ist aus Fig. 6 ersichtlich. Wir bemerken bereits, daß β für $h = NA$ unendlich groß wird. Die durch

¹ W. KUHN, Kolloid Z. 76, 258 (1936). Qualitatives über die kinetische Deutung der Kautschukelastizität siehe auch E. WÖHLISCH, Verh. phys. med. Ges. Würzburg, N. F. 51, 53 (1926). K. H. MEYER und Mitarbeiter l. c.; E. GUTH und H. MARK l. c.

² W. KUHN und F. GRÜN, Kolloid Z. 101, 248 (1942), im folgenden als l. c. III bezeichnet.

³ l. c. III. Andere Versuche zur Lösung dieser Frage, denen wir uns aber nicht ganz anschließen können, sind insbesondere von P. H. HERMANS, O. KRATKY, PLATZEK sowie von F. H. MÜLLER unternommen worden. Siehe eine Zusammenstellung bei F. H. MÜLLER, Kolloid Z. 95, 138 (1941).

¹ Über eine Vervollständigung dieser Betrachtung siehe unten, S. 3.

(12) angegebene Häufigkeitsverteilung der Orientierungswinkel ist in Fig. 7 für den Fall

$$\frac{h}{NA} = 0,3$$

anschaulich gemacht. Man sieht daraus, wie die Fadenelemente bei einigermaßen großen Werten von h vorzugsweise parallel zu h orientiert werden, während die antiparallel zu h laufenden Fadenelemente mehr und mehr zurücktreten.

Die Beziehung (12) wird uns einerseits gestatten, die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit eines Einzelfadens, dessen Enden im Abstande h festgehalten werden, genau anzugeben (Abschnitt b). Andererseits setzt uns (12) in die Lage, die Anzahl von Möglichkeiten, durch welche am gegebenen Fadenmolekül ein Abstand h verwirklicht werden kann, genauer zu bestimmen. Dies aber gestattet uns, die Wahrscheinlichkeit $W(h)$ für das Auftreten eines Abstandes h und damit auch die Entropie S genauer anzugeben, als es durch die Gleichung (3) bzw. (11) geschehen ist.

Wir begnügen uns hier mit der Angabe der an die Stelle von (3) tretenden Wahrscheinlichkeitsfunktion

$W(h)$ für das Auftreten eines zwischen h und $h + dh$ liegenden Betrages des Abstands zwischen Anfangspunkt und Endpunkt. Sie lautet:

$$W(h) = \text{const } e^{-\frac{1}{A} \int_0^h \beta dh} h^2 dh = \text{const } e^{-\left[\frac{3h^2}{2NA^2} + N \left\{ \frac{9}{20} \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{NA} \right)^6 + \frac{1539}{7000} \left(\frac{h}{NA} \right)^8 + \dots \right\} \right]} \cdot h^2 dh \quad (14)$$

Aus ihr ergibt sich, analog zu Gleichung (11), die Entropie S und daraus auch die Rückstellkraft \mathfrak{R} , d. h.

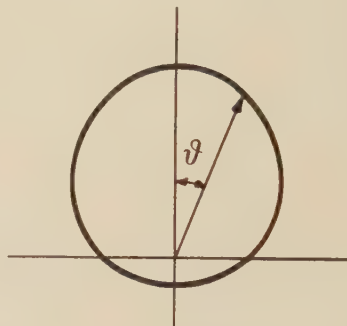


Fig. 7. Häufigkeitsverteilung verschiedener Orientierungswinkel der statistischen Fadenelemente für $\frac{h}{NA} = 0,3$. Die Länge der vom Nullpunkt nach den verschiedenen Punkten der eiförmigen Kurve gezogenen Geraden ist proportional der Anzahl der bei dem betreffenden Winkel in die Raumwinkeleinheit weisenden statistischen Faden-elemente.

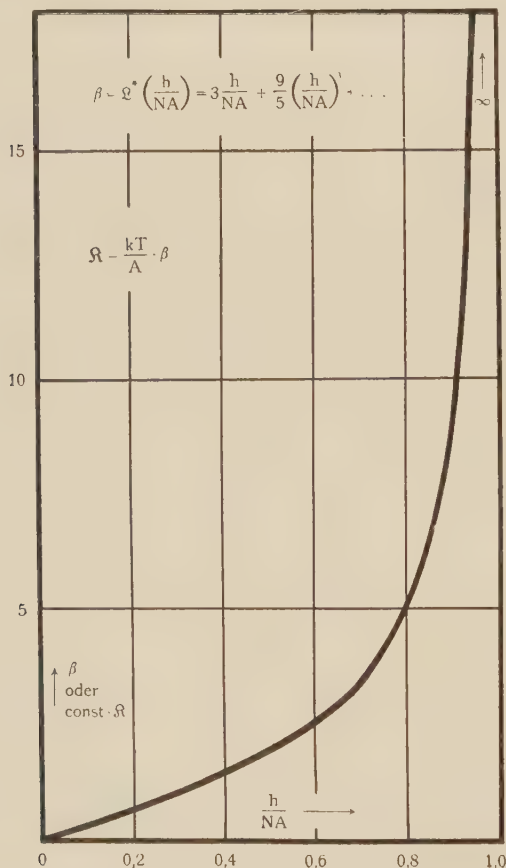


Fig. 6. Die inverse Langevinsche Funktion β als Funktion von $\frac{h}{NA}$. Die Ordinate β gibt auch, bis auf einen Proportionalitätsfaktor, die mechanische Rückstellkraft \mathfrak{R} an, mit der sich ein auf der Länge h gehaltener Faden zusammenzuziehen sucht (Gl. 14).

die Kraft, die auf die Fadenendpunkte wirken muß, damit sich der Faden nicht auf kleinere Werte von h zusammenzieht. Für die letztere Kraft \mathfrak{R} , die von besonderem Interesse ist, erhalten wir:

$$\mathfrak{R} = -kT \frac{\delta \ln W}{\delta h} = \frac{kT}{A} \cdot \beta \quad (15)$$

Da hiernach \mathfrak{R} proportional β ist, können wir den Zusammenhang zwischen \mathfrak{R} und h der Kurve Fig. 6 entnehmen, in welcher β als Ordinate gegen $\frac{h}{NA}$ als Abszisse aufgetreten ist. Für kleine Werte von $\frac{h}{NA}$ gilt insbesondere (Reihenentwicklung von β , siehe Fig. 6):

$$\mathfrak{R} = 3 kT \frac{h}{NA^2} \quad (16)$$

Es sei beiläufig darauf hingewiesen, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktion (14) für kleine Werte von $\frac{h}{NA}$ einfach in die früher angegebene Näherung (3) übergeht. Daß die Näherung (3) in Wirklichkeit nicht für alle Werte von h befriedigen kann, folgt schon daraus, daß ja h , der Abstand zwischen Molekülanfangspunkt und -endpunkt, gar nicht größer werden kann als NA , während der Ausdruck (3) für $h = NA$ oder $h > NA$

immer noch endliche Wahrscheinlichkeiten erwarten läßt. Im Gegensatz dazu wird

$$\beta\left(\frac{h}{NA}\right)$$

für $h = NA$ gleich unendlich (vgl. Fig. 6), so daß $W(h)$ nach (14) für diesen Wert von h verschwindet.

Es ist, soviel uns bekannt ist, das erste Mal, daß es gelungen ist, ein dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz analoges Wahrscheinlichkeitsgesetz auch bei höheren Näherungen sinngemäß zu verfolgen und auszuwerten.

Man erkennt weiter, daß der Ausdruck (14) und die daraus folgenden Beziehungen nicht nur für Fadenmoleküle, die aus *einfachen statistischen Fadenelementen* aufgebaut sind, sinnvoll ist, sondern auch für solche Fadenmoleküle, welche aus *zusammengesetzten statistischen Elementen*¹ aufgebaut sind, im letzteren Fall aber nur dann, wenn für N und A die Vorzugswerte N_m und A_m eingesetzt werden. Tut man dies, so wird nämlich $W(h)$ ebenfalls gerade dann gleich null, wenn $h = N_m \cdot A_m = L$ gleich der hydrodynamischen Länge des gesamten Fadenmoleküls wird, also gleich der Länge der ohne Valenzbeanspruchung gestreckten Zickzackkette. Bei Benützung der *Vorzugswerte* sind also $W(h)$ und die daraus abgeleiteten Größen sicher richtig in der Umgebung von $h = 0$ bis $h \simeq \sqrt{N_m A_m}$ und wiederum in der Umgebung von $h \simeq N_m A_m$. Für große Werte von h , die aber wesentlich kleiner als $N_m A_m$ sind, sind kleine, keinesfalls aber größere Abweichungen von der tatsächlichen Verteilungsfunktion denkbar.

b) Optische Anisotropie des Einzelfadens als Funktion von h

Da uns die Verteilungsfunktion (12) die Anzahl von statistischen Fadenelementen angibt, bei welchen die Richtung des Fadenelementes mit dem Vektor h einen Winkel einschließt, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, ist es leicht, auch die *optische Anisotropie eines Einzelfadens* anzugeben, dessen Endpunkt im Abstand h vom Anfangspunkt festgehalten wird. Es ist hierfür nur notwendig, die optische Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes zu kennen. Wir beschreiben diese, da jedes statistische Fadenelement um seine Längsachse frei drehbar ist, durch ein Rotationsellipsoid mit den Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 parallel und senkrecht zur Richtung des Fadenelementes. Der Beitrag zur Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls, welcher von einem statistischen Fadenelement beigesteuert wird, das mit dem Vektor h den Winkel ϑ einschließt, ist dann beispielsweise für die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls parallel zur Richtung des Vektors h gleich

$$\alpha_{||} = \alpha_1 \cos^2 \vartheta + \alpha_2 \sin^2 \vartheta$$

Ein entsprechender Ausdruck gilt für die Polarisierbarkeit α_{\perp} senkrecht zum Vektor h . Die Summierung auf Grund der Verteilungsfunktion (12) liefert dann die mittlere Polarisierbarkeit des Gesamtfadens paral-

lel und senkrecht zum Vektor h . Auch diese Polarisierbarkeit wird naturgemäß durch ein Rotationsellipsoid mit der Hauptachse γ_1 und zwei dazu senkrechten, gleichwertigen Achsen γ_2 dargestellt. Für die Differenz $\gamma_1 - \gamma_2$, also für die *Anisotropie der Polarisierbarkeit des Gesamtfadens* (parallel und senkrecht zum Vektor h) erhält man

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \left[1 - \frac{3}{\beta} \frac{h}{NA} \right] \quad (17)$$

wobei β wiederum durch (13), bzw. Fig. 6 gegeben ist. In Reihenentwicklung lautet (17):

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \left[\frac{3}{5} \left(\frac{h}{NA} \right)^2 + \frac{36}{175} \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + \frac{108}{875} \left(\frac{h}{NA} \right)^6 + \dots \right] \quad (18)$$

oder auch in erster Näherung:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{NA^2} \quad (19)$$

(Anisotropie der Polarisierbarkeit des Gesamtfadens; erste Näherung)

Es ist hieran interessant, daß NA^2 nach (4) gleich dem Mittelwert h^2 des Abstandsquadrates in ruhender Lösung ist, eine Größe, die von s und damit von der speziellen Art und Weise, wie der Gesamtfaden in statistische Fadenelemente unterteilt wird, unabhängig ist (§ 1d). Es ist infolgedessen auch die optische Anisotropie des Gesamtfadens in der ersten Näherung (19) von dieser Unterteilung unabhängig (falls man auch $\alpha_1 - \alpha_2$, die Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes, als von der Unterteilung unabhängig ansieht).

Bei Betrachtung höherer Näherungen nach (18) wird zwar die Anisotropie des Gesamtfadens $\gamma_1 - \gamma_2$ von der Unterteilung, also von der Wahl von s , abhängig. Aber auch hier erkennt man, daß die der höheren Näherung (18) zu entnehmenden Aussagen dann für alle Werte von h zwischen $h = 0$ und $h = NA$ vernünftig bleiben, wenn für s , N und A die Vorzugswerte s_m , N_m und A_m (siehe Gl. 9 und 10) eingesetzt werden. Höchstens ist zu erwarten, daß die tatsächliche Anisotropie bei großen Werten von h etwas größer wird als die der Formel (18) zu entnehmenden Werte.

3. Dehnungsdoppelbrechung und elastische Rückstellkraft bei elastisch festem Kautschuk und verwandten Substanzen

Wir erhalten eine interessante Anwendung dieser Betrachtungen, wenn wir die mechanische Rückstellkraft und die optische Anisotropie betrachten, welche beim Dehnen von elastisch festem Kautschuk und verwandten Substanzen auftritt.

Um das wesentliche zu verstehen, gehen wir davon aus, daß im elastisch festen, schwach vulkanisierten Kautschuk an gewissen Stellen, den Vulkanisierungspunkten, Kettenglieder, welche ursprünglich verschiedenen Fäden angehörten, miteinander verknüpft sind. Dadurch sind die betreffenden Punkte der Fadenmole-

¹ Bei zusammengesetzten, statistischen Fadenelementen ist $s > 1$, bei einfachen gleich 1; näheres siehe l. c. III, insbesondere S. 254.

küle festgehalten und an der Ausführung Brownscher Bewegungen praktisch genommen verhindert. Nur die *zwischen* den Verknüpfungspunkten liegenden Fadenstücke vom Molgewicht M_f sind frei beweglich.

Da die Vulkanisation in einer gewissermaßen ruhenden Flüssigkeit erfolgt, können wir annehmen, daß die Fadenstücke vom Molgewicht M_f im ungedehnten Kautschuk ebenfalls im Mittel keinerlei mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind, also die statistisch wahrscheinlichste Gestalt, wie sie durch die Gleichung (3) oder (14) beschrieben wird, besitzen. Da ferner die Richtungen der Vektoren h im ungedehnten Zustande statistisch, d. h. nach allen Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind, fehlt eine Doppelbrechung im ungedehnten Zustande, obwohl jedes einzelne Fadenstück (vom Molgewicht M_f) je nach der Länge des Vektors h und je nach der Anzahl N der in ihm enthaltenen statistischen Fadenelemente eine bestimmte optische Anisotropie $\gamma_1 - \gamma_2$ (Unterschied der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zu h) aufweist.

Gehen wir vom ungedehnten zum gedehnten Zustande über, so erfährt der Kautschuk bekanntlich eine Querkontraktion von solcher Größe, daß das Volumen konstant bleibt. Erfolgt die Dehnung in der z -Richtung und halten wir den Nullpunkt des Koordinatensystems fest, so bedeutet dies, daß ein etwa im elastisch festen Kautschuk eingeschlossenes Sandkorn, welches vor der Dehnung die Koordinaten x, y, z besaß, nach der Dehnung die Koordinaten

$$x' = \frac{x}{\sqrt{1+\gamma}} \quad y' = \frac{y}{\sqrt{1+\gamma}} \quad z' = z(1+\gamma)$$

besitzen wird. Ähnlich wie solche Sandkörner, welche sich relativ zu der sie umgebenden, elastisch festen Masse nicht bewegen, müssen sich beim Dehnungsvorgange die Vulkanisierungspunkte verhalten. Damit wird sofort klar, daß ein zwischen den Vulkanisierungspunkten liegendes Fadenstück, welches vor der Dehnung durch den Vektor h und den vom Vektor h mit der z -Richtung gebildeten Winkel θ gekennzeichnet war, nach erfolgter Dehnung eine neue Länge h' besitzen und mit der z -Richtung einen andern Winkel, etwa θ' , einschließen wird¹.

Es wird also im allgemeinen mit der Dehnung sowohl eine Änderung der *Orientierung der Vektoren h* als auch eine Änderung der *Länge der Vektoren h* und damit gemäß (18) eine Änderung der optischen Anisotropie $\gamma_1 - \gamma_2$ der zwischen den Vulkanisierungspunkten liegenden

Fadenstücke verbunden sein. Beides, sowohl die Längenänderung als auch die Orientierung der Vektoren h läßt sich quantitativ festhalten (Angabe der Verteilungsfunktion im gedehnten Zustande) und es ist dann einfach, beispielsweise die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade anzugeben. Für schwache Dehnungsgrade γ erhalten wir beispielsweise als Doppelbrechung

$$n_{||} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{15} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} G (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \gamma \quad (20)$$

wobei bedeuten: n der Brechungsindex der nicht gedehnten Substanz, G die Anzahl Fadenstücke (vom Molgewicht M_f) pro Volumeneinheit, $\alpha_1 - \alpha_2$ die Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Achse desselben.

Die weitere Diskussion zeigt, daß $\frac{3}{5}$ der Doppelbrechung (20) durch die beim Dehnen erzwungene *Orientierung* der Vektoren h , die restlichen $\frac{2}{5}$ dagegen davon herrühren, daß die Fadenstücke beim Dehnen *gestreckt*, teilweise *entknäult* werden.

Auch die mechanische Rückstellkraft des gedehnten Kautschukstückes läßt sich angeben, da nach dem Gesagten die Verteilungsfunktion der Vektoren h im gedehnten Zustande sowohl was die Länge h als auch was die Orientierung zur Dehnungsrichtung anbetrifft, angegeben werden kann.

Interessant ist dabei die Tatsache, daß die im gedehnten Zustande auftretende mechanische Rückstellkraft nicht ausschließlich davon herrührt, daß die den Fadenstücken zukommenden h -Werte beim Dehnen des Stückes durchschnittlich vergrößert werden und daß die Fadenstücke durch thermische Bewegung in die wahrscheinlichste Gestalt zurückzukehren bestrebt sind; da ja beim Dehnen außer der Längenänderung auch eine *Orientierung* der Vektoren h stattfindet, kommt zum Dehnungsanteil der Rückstellkraft ein Orientierungsanteil hinzu, herrührend vom kinetischen Bestreben der Vektoren h , aus der geordneten in die *ungeordnete Richtungsverteilung* zurückzukehren.

Quantitativ zeigt sich, daß der erste Anteil (Dehnungsanteil) etwa 62,5%, der zweite (Orientierungsanteil) 28,5% zu der bei schwacher Dehnung auftretenden mechanischen Rückstellkraft beiträgt.

Die gesamte Rückstellkraft K , pro cm^2 wird

$$K = \frac{24}{5} G k T \cdot \gamma \quad (21)$$

entsprechend einem Elastizitätsmodul

$$E = \frac{24}{5} k T \gamma = \frac{24}{5} R T \frac{\rho}{M_f} \quad (22)$$

Dabei ist R die Gaskonstante, ρ die Dichte der Substanz, M_f das mittlere Molgewicht der zwischen zwei benachbarten Verknüpfungsstellen liegenden Fadenstücke. Indem wir (20) durch (21) dividieren, erhalten wir:

$$\frac{n_{||} - n_{\perp}}{K} = \frac{\pi}{36} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{k T} \quad (23)$$

¹ Nach der gegebenen Beschreibung erfährt das durch die Vulkanisierungspunkte gegebene Punktsystem bei der Dehnung des Kautschuks eine *affine Transformation*. J. J. HERMANS glaubt, es sei dies zu ersetzen durch den Ansatz, daß die Lage der Endpunkte zu den Anfangspunkten durch freie Diffusion der Endpunkte in einem in der z -Richtung wirkenden Potentialfelde erfolge [Koll. Z. 103, 210 (1943)]. Da eine freie Diffusion der Endpunkte im gedehnten Kautschuk gerade *nicht* stattfindet, glaube ich nicht, daß ein solcher Ansatz in Frage kommen kann. Dagegen ist eine freie Diffusion der Fadenendpunkte und eine entsprechende Verteilungsfunktion bei der unten zu besprechenden Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekülonen verwirklicht.

n Worten: die Dehnungsdoppelbrechung geteilt durch die Kraft pro cm², welche zur Herbeiführung des Dehnungszustandes aufgewendet wird, ist unabhängig vom Polymerisationsgrade, also für verschiedene Polymerisationsgrade und für verschiedene Belastungen gleich groß; dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung¹. Durch Einsetzen der beobachteten Zahlenwerte in (23) kann $\alpha_1 - \alpha_2$, also die Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes, berechnet werden. Man erhält beispielsweise für

| | $\alpha_1 - \alpha_2$ |
|-------------------------------|-----------------------|
| Kautschuk | $73 \cdot 10^{-25}$ |
| Polyvinylchlorid | $26 \cdot 10^{-25}$ |
| Polyacrylsäureester | $28 \cdot 10^{-25}$ |
| Polystyrol | $180 \cdot 10^{-25}$ |

4. Gestalt der Fadenmoleküle in strömender Lösung

a) Verteilungsfunktion

Das Verhalten von Fadenmolekülen in strömender Lösung, insbesondere eine quantitative Behandlung der Strömungsdoppelbrechung und des viskosimetrischen Verhaltens läßt sich an die vorliegenden Betrachtungen anschließen, wenn es gelingt, die Verteilungsfunktion für die Vektoren h (Abstand des Endpunktes vom Anfangspunkt) hinsichtlich Betrag und Richtungsverteilung anzugeben.

Da die Strömungsrichtung in diesem Falle eine ausgezeichnete Richtung darstellt, wählen wir sie gemäß einer von W. KUHN und H. KUHN durchgeführten Betrachtung zur z -Richtung. Die Richtung senkrecht dazu, die Richtung des Strömungsgefälles, dessen Betrag gleich q sei, wählen wir zur x -Richtung. Wir suchen die Verteilungsfunktion der Vektoren h in der x - z -Ebene. (Zweidimensionales Problem.)

Eine Übersichtsrechnung zeigt, daß die von der strömenden Flüssigkeit auf das Fadenmolekül ausgeübten Kräfte weitgehend richtig beschrieben werden, wenn wir uns, was den hydrodynamischen Widerstand betrifft, je $\frac{1}{4}$ des Gesamtfadens an den beiden Fadenendpunkten lokalisiert denken.

Die Kräfte, welche die Verteilung des Fadenendpunktes relativ zum Fadenanfangspunkt in der strömenden Lösung beeinflussen, sind dann die folgenden²: 1. die mechanische Rückstellkraft (15) bzw. (16); 2. die Wärmebewegung (Diffusionskräfte), welche für sich genommen eine homogene Abstandsverteilung und Richtungsverteilung herbeiführen würden. [In der ruhenden Lösung führen diese beiden Kräfte zusammen zur Verteilungsfunktion (3) bzw. (14).] In der strömenden Lösung kommen hierzu als 3. die hydrodynamischen

Kräfte, die von der Relativbewegung der Fadenteile gegen die sie umgebende Flüssigkeit herrühren. Bei einem starr gedachten Teilchen besteht diese Relativbewegung bei der in Fig. 8 gezeigten Stellung in einem Abströmen der umgebenden Flüssigkeit entlang der Fadenachse nach außen; die auf das Teilchen ausgeübte Kraft wirkt also im Sinne einer Dehnung; bei einer um

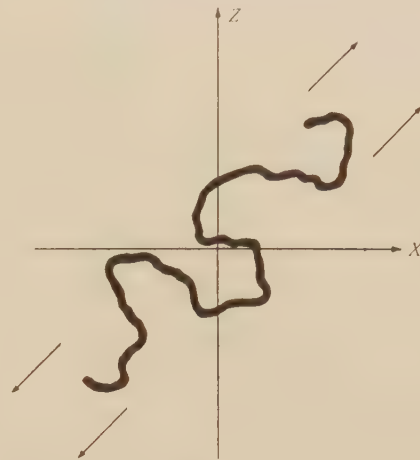


Fig. 8. Fadenmolekül in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Relativbewegung von Faden und Flüssigkeit, beobachtet von einem auf dem Molekül festen Koordinatensystem (welches die Translation und die Drehbewegung der Fadenachse mitmacht).

90° dagegen geänderten Stellung wird das Teilchen umgekehrt in Richtung des Vektors h von der umgebenden Flüssigkeit zusammengestaucht.

Die quantitative Behandlung des Problems des Zusammenspiels aller dieser Kräfte führt zur Verteilungsfunktion

$$\sigma(h, \vartheta) = \frac{G}{\pi h_0^2} \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha h_0^2)^2}} e^{-\frac{h^2}{h_0^2} \left[1 - \alpha h_0^2 \frac{\sin 2\vartheta + \alpha h_0^2 \cos 2\vartheta}{1 - (\alpha h_0^2)^2} \right]} \quad (24)$$

Die Anzahl von Fadenmolekülen, bei denen der Betrag von h zwischen h und $h + dh$ liegt und bei denen der Winkel zwischen dem Vektor h und der z -Richtung zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, ist unter Benützung von (24) zu bestimmen aus

$$dG_{h, h+dh; \vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \sigma(h, \vartheta) \cdot h \cdot dh \cdot d\vartheta$$

Zur Abkürzung ist dabei gesetzt:

$$h_0^2 = \frac{2}{3} N A^2 \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{3 \pi q \eta_0}{32 k T} L$$

η_0 ist die Viskosität des Lösungsmittels, q , wie schon gesagt, das Strömungsgefälle, N die Zahl der statistischen Fadenelemente im Einzelfaden, A deren Länge, L die hydrodynamische Länge des Gesamtfadens.

Auf Grund von (24) können wir beispielsweise den Mittelwert von \bar{h}^2 berechnen für diejenigen Moleküle, welche mit der Strömungsrichtung einen Winkel, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, einschließen. Wir

¹ Literatur siehe l. c. III.
² l. c. II. Einige Monate nach Erscheinen dieser Arbeit sind ähnliche Betrachtungen auch von J. J. HERMANS veröffentlicht worden: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 63, 25 (1944); Kolloid Z. 106, 22 (1944); Physica 10, 777 (1943).

finden, daß dieser Mittelwert von ϑ abhängt. Ziehen wir vom Nullpunkt eines Koordinatensystems aus in der Richtung ϑ Geraden, deren Länge proportional dem für die Richtung ϑ geltenden Betrag von \bar{h}_ϑ^2 ist, so bilden die Endpunkte dieser Geraden für den Fall, daß $\alpha h_0^2 = 1$ gewählt ist, die in Fig. 9 ausgezogene Kurve. Wir entnehmen ihr u. a., daß in der strömenden

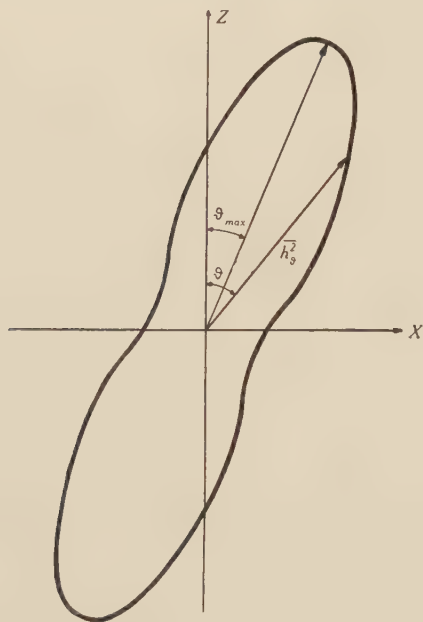


Fig. 9. Abhängigkeit des mittleren Abstandsquadrates \bar{h}_ϑ^2 von der Orientierung (Winkel ϑ) der Fadenachse für den Fall $\alpha h_0^2 = 1$ bzw.

$$q \eta_0 = \frac{16}{\pi} \frac{kT}{L N A^2}.$$

Lösung in einer bestimmten Richtung ϑ_{\max} im Mittel eine maximale Dehnung der Fadenmoleküle, senkrecht dazu eine maximale Zusammenstauchung erfolgt.

b) Strömungsdoppelbrechungszahl ν

Wir sind auf Grund der Verteilungsfunktion (24) überhaupt in der Lage, die wesentlichsten Eigenschaften der Lösung anzugeben. Insbesondere lassen sich für den Betrag und die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung quantitative Beziehungen herleiten. Wir beschreiben den Betrag der Strömungsdoppelbrechung durch die Strömungsdoppelbrechungszahl

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c}$$

und finden, daß diese Größe in einer polymerhomologen Reihe vom Polymerisationsgrad Z abhängen muß, indem gilt:

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} = K_\nu \cdot Z \quad (25)$$

wobei

$$K_\nu = \frac{(n_0 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi^2}{30} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{kT} A_m b^2 \quad (25a)$$

Hierbei ist c die Konzentration der Lösung in Grundmol pro Liter (z. B. Polystyrol in Gramm-Mol Styrol

pro Liter). Ferner ist wieder $\alpha_1 - \alpha_2$ die Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zu dessen Achse, n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels¹, A_m der Vorzugswert der Länge des statistischen Fadenelementes, b die hydrodynamische Länge des Grundmoleküls. N_L ist die Loschmidtsche Zahl pro Mol.

25, 25a besagen in Worten, daß die Strömungsdoppelbrechungszahl ν von durchspülten Fadenmolekülen einer polymer-homologen Reihe direkt proportional dem Polymerisationsgrad Z ist; dabei ist die Proportionalitätskonstante K_ν vom Brechungsindex n_0 des Lösungsmittels abhängig, sonst aber für die polymer homologe Reihe spezifisch. Die Beziehungen 25, 25a werden durch Vergleich mit der Erfahrung bei Lösungen von Polystyrol und Methylzellulose bestätigt (l. c. II).

c) Orientierungszahl

Bei sehr schwachem Strömungsgefälle q bildet die Richtung maximaler Doppelbrechung (ϑ_{\max}) mit der Strömungsrichtung einen Winkel von 45° . Bei stärkerem Strömungsgefälle wird er kleiner (siehe z. B. ϑ_{\max} in Fig. 9), indem die Richtung maximaler Strömungsdoppelbrechung mehr und mehr der Strömungsrichtung parallel wird. Wir bezeichnen dann den Winkel, den die Richtung maximaler Doppelbrechung mit der 45° -Gradrichtung einschließt, mit ω . [Es ist also $\omega = \pi/4 - \vartheta_{\max}$.] Für diese Größe erhalten wir:

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right) \lim_{\eta_0 q \rightarrow 0} = K_\omega \cdot Z^2 \quad (26)$$

wobei

$$K_\omega = \frac{\pi}{32} \frac{A_m b^2}{kT} \quad (26a)$$

Die Größe $\frac{\omega}{\eta_0 q}$ bezeichnen wir als Orientierungszahl. 26, 26a besagen in Worten: für durchspülte Fadenmoleküle einer polymer-homologen Reihe ist die Orientierungszahl proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z . Auch diese Beziehung konnte an Hand von Messungen an polymer homologen Methylzellulosen bestätigt werden. Ebenso konnte die durch Division von (25) durch (26) folgende Beziehung

$$\frac{n_1 - n_2}{\omega c} = \frac{K_\nu}{K_\omega} \frac{1}{Z}$$

durch Vergleich mit der Erfahrung bestätigt werden.

d) Viskositätszahl

Da durch die Verteilungsfunktion (24) auch die Relativgeschwindigkeit zwischen den Teilen des Fadenmoleküls und der umgebenden Flüssigkeit festgelegt wird, ist die Viskosität der Lösung ebenfalls angebar.

¹ Der Faktor $\frac{(n_0 + 2)^2}{6 n_0}$ ist gegebenenfalls durch einen andern entsprechenden Ausdruck zu ersetzen, welcher der Anisotropie des innern Feldes in der Flüssigkeit Rechnung trägt.

Das Ergebnis kann zusammengefasst werden durch Angabe der *Viskositätszahl*: wir definieren sie (nach I. STAUDINGER) als GröÙe

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

und erhalten

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_\eta \cdot Z \quad (27)$$

wobei

$$K_\eta = \frac{\pi}{32} \frac{N_L}{10^3} A_m b^2 \quad (27a)$$

Nach (27) ist die Viskositätszahl in einer polymer-homogenen Reihe einfach proportional dem Polymerisationsgrad Z , oder was dasselbe ist, proportional dem Molekulargewicht M . Die Beziehung ist nichts anderes als das von H. STAUDINGER (l. c.) empirisch gefundene Viskositätsgesetz, also eine Beziehung, welche an der Erfahrung vielfach bestätigt ist. Da b aus Atomabständen berechenbar ist (Gl. 5), kann der Zahlenwert von K_η ¹ zu einer Berechnung der in den Gleichungen (9) und (10) definierten Vorzugswerte A_m und s_m benützt werden (Tabelle 1).

Durch Division von (26) durch (27) erhalten wir eine Beziehung

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{K_\omega}{K_\eta} \cdot Z = \frac{10^3}{N_L kT} \cdot Z \quad (28)$$

Sie verknüpft den beobachtbaren Orientierungswinkel ω und die ebenfalls beobachtbare spezifische Viskosität η_{sp} in einer besonders einfachen Weise mit dem Polymerisationsgrad Z , und sie gestattet die Auffindung des sonst schwer zu bestimmenden Polymerisationsgrades Z durch Messung der Orientierungszahl und der Viskositätszahl auch dann, wenn nur ein einziger Vertreter der polymer-homologen Reihe zugänglich ist.

Eine weitere Besonderheit dieser Beziehung besteht darin, daß der Zahlenkoeffizient

$$\frac{10^3}{N_L kT}$$

von den Voraussetzungen, unter denen (28) abgeleitet wird, beinahe unabhängig ist. Insbesondere läßt sich zeigen, daß sie unabhängig ist davon, ob das Fadenmolekül von der umgebenden Flüssigkeit völlig oder nur teilweise durchspült ist. Ebenso ist die Beziehung für Stäbchenmoleküle fast dieselbe wie für statistisch geknäuelte Fadenmoleküle. Infolgedessen dürfte sich (28) für die Bestimmung des Polymerisationsgrades hochpolymerer Substanzen auch in den Fällen eignen, in welchen die Aussagen über die Molekülgestalt problematisch sind.

Im übrigen zeigt es sich, daß die mit Hilfe von (28) vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen mit den z. B. mit Hilfe der Ultrazentrifuge gewonnenen Zahlen sehr gut übereinstimmen.

5. Orientierung und Gestalt wandernder Fadenmoleküle

Die vor kurzem entdeckte Wanderungsdoppelbrechung¹ von Fadenmolekülen ist ein Effekt, welcher Analogien zur Strömungsdoppelbrechung aufweist. Experimentell wurde die Methylzellulosecarbonsäure untersucht; sie wird dadurch erhalten, daß die am einen Ende des Fadenmoleküls Methylzellulose vorhandene $-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe durch Oxydation in eine Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$ -Gruppe) verwandelt wird.

In neutraler oder schwach alkalischer Lösung wird von der $-\text{COOH}$ -Gruppe ein Wasserstoffion abgespalten; zurück bleibt die negativ geladene Gruppe $-\text{COO}^-$; wir erhalten also ein Fadenmolekül, welches am einen Ende eine elektrisch geladene Gruppe trägt, ein Fadenmolekülion.

Wird an einer solchen Lösung ein elektrisches Feld angelegt, so wird die geladene Gruppe nach der einen Richtung, in unserem Falle nach der Anode gezogen. Der hydrodynamische Widerstand andererseits, welchen das Molekül einer Wanderung im elektrischen Feld entgegengesetzt, ist über das gesamte Fadenmolekül verteilt; es fällt also der Schwerpunkt der hydrodynamischen Reibungskraft nicht mit dem Angriffspunkt der elektrischen Feldkraft zusammen. Es entsteht ein auf das Molekül wirkendes Kräftepaar, welches sowohl eine Orientierung des Moleküls als ganzem als auch eine teilweise Entknäuelung des Moleküls zur Folge hat.

Wir erhalten somit auch für das wandernde Fadenmolekül eine Verteilungsfunktion. Wir können sie benützen, um die infolge von Orientierung und Formänderung auftretende Wanderungsdoppelbrechung voraus zu berechnen. Als Hauptergebnisse erhalten wir folgende Aussagen:

- a) die Wanderungsdoppelbrechung ist proportional dem Quadrat der an die Lösung angelegten Spannung \mathcal{E} ;
- b) wenn $n_1 - n_2$ die an der Lösung beobachtete Doppelbrechung bedeutet, c wiederum die Konzentration in Grundmol pro Liter, \mathcal{E} die angelegte Spannung, so ist die Wanderungsdoppelbrechungszahl

$$\epsilon = \frac{n_1 - n_2}{\mathcal{E}^2 c} = K_\epsilon = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4\pi}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{N_L}{45 \cdot 10^3} \frac{A^2}{s} \left(\frac{e}{kT} \right)^2 \quad (29)$$

Dabei ist wieder n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels, $\alpha_1 - \alpha_2$ die Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Achse desselben; e ist die elektrische Elementarladung.

Interessant ist, daß die Wanderungsdoppelbrechungszahl, wie die rechte Seite von Gleichung (29) zeigt, vom Polymerisationsgrade Z unabhängig ist. Das ist eine Beziehung, welche durch Versuche von

¹ Oder derjenige von K_ω oder von K_ν .

¹ W. KUHN und H. KUHN, Helv. chim. acta 27, 493 (1944).

H. KUHN quantitativ bestätigt werden konnte¹. Interessant ist ferner, daß die Wanderungsdoppelbrechungskonstante K_e von Gleichung (29) offenbar quantitativ aus der Strömungsdoppelbrechungskonstanten K_v [Gl. (25a)] berechnet werden kann. Auch dieser Zusammenhang ist durch die von H. KUHN ausgeführten Versuche bestätigt worden.

6. Schlußbemerkung

Wir sehen, daß man auf Grund solcher Betrachtungen über das statistische Verhalten von Fadenmolekülen eine große Anzahl von Eigenschaften quantitativ behandeln und deuten kann. Die Zahl der Erscheinungen, welche sich in solcher Weise verstehen lassen, ist mit den angeführten Beispielen nicht abgeschlossen. Die Diskussion weiterer Effekte, wie etwa das Verhalten von gequollenen Systemen kann, worauf wir hier nicht mehr eingehen wollen, mit demselben Erfolge behandelt werden.

Es sei aber zum Schluß erwähnt, daß es neben Zuständen, in welchen hochpolymere Fadenmoleküle die statistische Knäuelgestalt besitzen, auch Zustände gibt, in welchen diese Knäuelgestalt nach der einen oder andern Richtung hin aufgegeben wird.

Bei der Zellulose, am Seiden- oder Wollfaden, sowie bei stark gedehntem Kautschuk ist das Auftreten von Kristallstrukturen oder kristallnahen Strukturen bekannt. Es treten hier *richtende Kräfte* auf, welche das Fadenmolekül veranlassen, aus der unregelmäßigen statistischen Gestalt in einen linear geordneten Zustand überzutreten.

Bei den wässrigen Lösungen vieler Eiweißstoffe an-

¹ H. KUHN, Diss. Basel 1944, noch unveröffentlicht.

derseits ist beispielsweise auf Grund der Sedimentationsgeschwindigkeit im Schwerfeld der Ultrazentrifuge das Vorliegen in sich zusammengeballter, praktisch lösungsmittelfreier, ungefähr *kugelförmiger Aggregate* anzunehmen. In diesem Falle sind offenbar die zwischenmolekularen Anziehungskräfte, welche zwischen verschiedenen Gliedern des Kettenmoleküls wirksam sind, wesentlich größer als die zwischen den Kettengliedern und dem Lösungsmittel (Wasser) wirkenden Kräfte, so daß eine *Zusammenballung* stattfindet. Sie ist der Bildung von Tropfen in einem idealen Gas (infolge der van der Waalschen Anziehung zwischen den Molekülen) oder der Ausscheidung von Tropfen aus einem übersättigten Flüssigkeitsgemisch an die Seite zu stellen. Aus Gründen, welche wir hier nicht näher auseinandersetzen wollen, ist es wahrscheinlich, daß der Übergang aus der statistischen Knäuelgestalt in den geordneten kristallisierten Zustand einerseits, in den Zustand einer lösungsmittelfreien zusammengeballten Kugel andererseits innerhalb eines ziemlich engen Bereiches der Zustandsvariablen erfolgt, so daß Zwischenzustände relativ selten vorkommen. Verschiedene bei strömenden Lösungen in besonderen Fällen beobachtete Effekte lassen auf solche teilweise assoziierte Zustände schließen.

Um ein vollständiges Bild zu erhalten, werden wir unsere Aufmerksamkeit nicht nur der ideal statistischen Knäuelgestalt, sondern auch diesen Abweichungen und den daraus hervorgehenden Zuständen der Zusammenballung und Kristallisation zuwenden müssen. Es erscheint daher gerechtfertigt, auf diese Fälle am Schlusse dieser Übersicht, welche dem statistisch geformten Fadenmolekül gegolten hat, wenigstens hinzuweisen.

Über pathogene Pilze, die Pflanzen und Menschen befallen

VON ERNST GÄUMANN, Zürich

Die Frage, ob die Erreger von Pflanzenkrankheiten auch den Menschen und die übrigen Warmblüter befallen können und umgekehrt, hat die Bevölkerung zeitweilig sehr erregt. Als z. B. vor 100 Jahren die «Kartoffelseuche» (*Phytophthora infestans*) über Europa hereinbrach, kam die Befürchtung auf: wer von der Seuche angesteckte Kartoffeln ißt, wird ebenfalls die «Seuche» bekommen; dadurch wurde der Schaden weit über den unmittelbaren Ertragsausfall hinaus gesteigert. Mit derselben Problemstellung beschäftigten sich FRIEDEMANN, BENDIX, HASSEL und MAGNUS (1915), die das *Bacterium tumefaciens* Smith et Towns., den Erreger des bakteriellen Pflanzenkrebses, als Erreger von infektiösen Darmkrankheiten des Menschen nach-

gewiesen zu haben glaubten, FRIEDEMANN und MAGNUS (1915), die vermeintlich mit einem aus kranken Menschen gezüchteten Bakterienstamm infektiöse Tumore auf Kartoffelpflanzen, Fuchsien, Pelargonien hervorriefen usw.

Eine gemeinsame Besiedlung von Mensch und Pflanze durch denselben Erreger kann jedoch von vorneher ein nur als *seltenste Ausnahme* statthaben; denn in der Regel ist der Mensch gegen die *Pflanzenparasiten* *thermisch* und sind die Pflanzen gegen die Krankheitserreger des *Menschen* *chemisch* geschützt, und zwar aus den folgenden Gründen.

Die Körpertemperatur des Menschen liegt bei 37°, während das Temperaturmaximum der meisten Pflan-

zenparasiten 33–35° nicht überschreitet. Chemisch würde ihnen unser Körper sicherlich zusagen; das beweist ihr gutes Gedeihen auf Nährbouillon; aber sie werden durch unsere hohe Bluttemperatur von vorneherein (auch abgesehen von unsern Abwehrreaktionen) an der Entwicklung gehindert. Die Möglichkeit eines derartigen *thermischen Schutzes* hat schon PASTEUR erkannt. Er fragte sich, warum die Hühner auf milzbrandverseuchten Höfen nicht erkranken. Könnte es nicht sein, daß ihre hohe Körpertemperatur (rund 42°) sie schützt? Er ließ Versuchshühner mit dem untern Körperdrittel in Wasser von 25° eintauchen, setzte dadurch ihre Körpertemperatur auf 37–38° hinunter und erhielt nunmehr bei Injektion von Milzbrandbakterien einen tödlichen Krankheitsverlauf. Wurde dagegen das Versuchstier nur bis zum Auftreten der ersten Krankheitssymptome im Wasserbad gehalten und dann herausgenommen und rasch auf 42° erwärmt, so blieb die Krankheit stehen und das Huhn erholte sich (DESCOUR, 1921). Somit ist es wirklich nur die *hohe Bluttemperatur*, welche die Hühner gegen den Milzbrand schützt.

Wie die Hühner gegen den Milzbrand, so sind also wir Menschen durch unsere Körpertemperatur gegen die meisten *Pflanzenparasiten* gefeit (*thermischer Krankheitsschutz*). Die Befürchtung von Käthi der Großmutter bei JEREMIAS GOTTHELF, die Kartoffelseuche könne auf sie übergehen, war somit botanisch nicht begründet.

Die gegenläufige Infektion, daß pathogene Mikroorganismen des Menschen auf *Pflanzen* übergehen, scheitert ihrerseits in der Regel am *enzymatischen Unvermögen* der betr. Erreger. Um Pflanzen zu befallen und abzubauen, muß ein Mikroorganismus (abgesehen von der Toleranz gegenüber der sauren Reaktion des Zellsaftes usw.) die Fähigkeit besitzen, Zellwände, insbesondere *Zellulose* aufzulösen. Hiezu sind jedoch die üblichen pathogenen Mikroorganismen der Human- und Veterinärmedizin nicht imstande; die Pflanzen sind deshalb gegen sie von vorneherein *chemisch*, durch ihre Zellulosewände, beschirmt.

Wenn jedoch ein Mikroorganismus *beide* Fähigkeiten, bei 37° zu gedeihen und Zellulose abzubauen, in sich vereinigt, dann besitzt er eine wichtige Voraussetzung, um sowohl Pflanzen als Menschen zu bewohnen. Hierfür zwei Beispiele.

Das erste, obschon allgemein bekannt, ist epidemiologisch noch nicht geklärt; es betrifft jene Strahlenpilze (Actinomyceten), welche die *Aktinomykose*, den «Knochenfraß» unserer Kieferknochen verursachen. Meist wird angenommen, daß sie außerhalb des Menschen auf Halmen und Spelzen von Getreide und Gräsern leben, und zwar *saprophytisch*, im Gegensatz zu anderen Actinomyces-Arten, die echt *pflanzenpathogen* sind, z. B. *Actinomyces scabies* (Thaxt.) Güß., der Erreger des *Kartoffelschorfes*. Beim Kauen von Grashalmen gelangen die menschenpathogenen Actinomyceten

(durch kariöse Zähne?) in die Kieferknochen und beginnen hier *bei Bluttemperatur* ihre *parasitische* Entwicklung; daher der doppelt so hohe Befall des männlichen Geschlechtes und der höhere Befall der Landals der Stadtbevölkerung.

Diese Infektkette wird zwar bestritten, und es ist ein wirklicher Beweisnotstand der Humanmedizin, daß sie in derartigen Fällen auf Indizien abstellen muß und nicht, wie der Botaniker, das experimentum crucis durch Serieninfektion von einigen tausend Individuen erbringen kann. Die hochvirulenten Actinomyces-Stämme sind nämlich obligate Anaerobier und deshalb auf Grashalmen nicht ohne weiteres zu erwarten; die aeroben bzw. *fakultativ* anaeroben Actinomyces-Stämme, deren Vorkommen auf Gräsern tatsächlich festgestellt wurde, sind dagegen für den Menschen nur schwach pathogen und liefern bloß atypische Krankheitsbilder. Ihr Bestehen zeigt aber doch, daß es *pflanzenbewohnende Actinomyces*-Stämme gibt, deren obere Temperaturgrenze über der Bluttemperatur des Menschen liegt, so daß unser Körper nicht von vorneherein gegen sie thermisch gefeit ist, sondern in einem gewissen Ausmaß erkrankt.

Umstritten ist deshalb bloß die Frage, ob sich auch die *obligat anaeroben* und für den Menschen *stark pathogenen Actinomyces*-Stämme irgendwie auf Grashalmen und Getreideähren vorübergehend halten können. Der Botaniker empfindet ihre laboratoriumsmäßig obligate Anaerobie nicht unbedingt als einen zwingenden Ausschlussgrund. Einige Dutzend *pflanzenpathogener* Bakterien sind bereits als *fakultative Anaerobier* nachgewiesen; ob es nicht auch pflanzenbewohnende *obligate Anaerobier* geben könnte, ist (dem Verfasser) nicht bekannt. Die gemeinsame Besiedlung von Gräsern (in der saprophytischen Phase) und Menschen (in der parasitischen Phase) durch Strahlenpilze, die sich unter Laboratoriumsbedingungen *obligat anaerob* verhalten, darf deshalb auch weiterhin als eine Möglichkeit unter andern *vermutet* werden.

Sauberer herausgearbeitet ist das zweite Beispiel. Es betrifft die *Aspergillose*, d. s. Infektionskrankheiten der Pflanzen, des Menschen und der übrigen Warmblütler, die auf Pilze aus der *Aspergillus*-Gruppe zurückgehen. *Aspergillus flavus* Link, *Asp. fumigatus* Fres., *Asp. nidulans* Eid., *Asp. niger* v. Tiegh. u. a. rufen bei uns Menschen und bei den übrigen Warmblütlern Schimmelerkrankungen der Ohren, der Atmungswege (z. B. Inhalationsmykosen der Lungen) usw. hervor. Die gleichen Arten sind aber auch pflanzenpathogen und verursachen z. B. eine infektiöse *Chlorose* der heranwachsenden Maispflanzen (*Aspergillus flavus*; KOEHLER und WOODWORTH, 1938) und eine Infektionskrankheit der Maiskeimlinge schon im ruhenden Korn. Wenn deshalb Bauernknechte in Ställen schlafen, wo (zufällig infizierter) Futter- oder Bruchmais bzw. Mais, der wegen «Verschimmelung» zu Viehfutter deklassiert wurde, für den folgenden Tag bereitliegt, so ist die In-

fektkette für eine «Stallkrankheit» geschlossen; dies gilt auch für die einheimische Bevölkerung z. B. von Nordafrika, wo zuweilen die Menschen und die Hühner samt den Maisresten in derselben Küche hausen. Eine derartige unmittelbare Verknüpfung zwischen der Aspergillose des *Mais* und einer Aspergillose von *Hühnern* wurde u. a. durch SAVAGE und ISA (1933) in Kanada beobachtet, wo *Aspergillus fumigatus*, mit Mais-silage in eine Hühnerfarm eingeschleppt, bei 400 Küken eine Lungenentzündung mit einer Mortalität von 90% verursachte.

Man wird sich immerhin fragen, ob bei dieser gemeinsamen Besiedlung von Warmblütlern und Maiskörnern zufällig sehr *thermophile* *Aspergillus*-Stämme vorgelegen haben oder ob die betr. Aspergillen schlechthin eine derart weite Temperaturspanne besitzen. Diese Frage wurde von unserer Mitarbeiterin Frl. FRIDA SPECKERT experimentell geprüft.

Sie kultivierte je einen aus verschimmeltem Mais isolierten Stamm von *Aspergillus fumigatus* und *Aspergillus niger* in 400 cc Erlenmeyerkolben in je 100 cc CZAPEK-DOX-Nährlösung (im Liter 3 g NaNO_3 , 1 g K_2HPO_4 , 0,5 g MgSO_4 , 0,5 g KCl , 0,01 g FeSO_4 und 30 g Rohrzucker). Impfung aller Kolben gleichmäßig mit einer Konidiensuspension. Die beimpften Kolben wurden, um nicht schon die *Keimung* der Sporen thermisch zu beeinflussen, über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und sodann in die Thermostaten gebracht,

Tab. 1. Der Einfluß der Temperatur auf den Ernteertrag (Myzel-trockengewicht) bei *Aspergillus fumigatus* Fres. und *Aspergillus niger* v. Tiegh.

| Wachstumstemperatur °C | <i>Aspergillus fumigatus</i> mg | <i>Aspergillus niger</i> mg |
|---------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| -3 | 0 | 0 |
| 0 | 29 ± 1 | 16 ± 2 |
| 3 | 36 ± 3 | 14 ± 1 |
| 6 | 16 ± 2 | 7 ± 2 |
| 9 | 39 ± 3 | 11 ± 3 |
| 12 | 42 ± 2 | 32 ± 4 |
| 15 | 78 ± 9 | 242 ± 9 |
| 18 | 144 ± 12 | 422 ± 19 |
| 21 | 168 ± 15 | 710 ± 42 |
| 24 | 335 ± 16 | 785 ± 16 |
| 27 | 732 ± 41 | 826 ± 13 |
| 30 | 784 ± 16 | 860 ± 27 |
| 33 | 932 ± 12 | 858 ± 21 |
| 37 | 877 ± 28 | 734 ± 10 |
| 40 | 984 ± 24 | 756 ± 28 |
| 43 | 846 ± 40 | 734 ± 16 |
| 46 | 934 ± 23 | 5 + 3 |
| 49 | 774 ± 48 | 0 |
| 52 | 115 ± 21 | 5 ± 2 |
| 55 | 14 ± 1 | 0 |
| 58 | 0 | 0 |

je 10 Kolben für jeden Pilz bei jeder Temperaturstufe. Ernte 8 Tage nach der Infektion durch Abgiessen in tarierte Filter, dreimaliges reichliches Waschen mit heißem Wasser, lufttrocknen lassen, nachher vierstündiges Trocknen in Wägegläsern bei 103° und wägen.

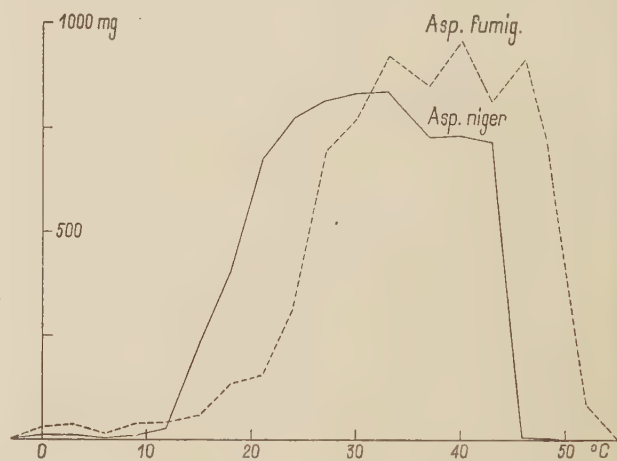


Abb. 1. Der Einfluß der Wachstumstemperatur auf den Ernteertrag von *Aspergillus fumigatus* Fres. und *Aspergillus niger* v. Tiegh. Erklärung im Text.

Die durchschnittlichen Ernteerträge sind mitsamt den mittlern Fehlern in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1 veranschaulicht. Obschon beide Pilze aus beliebigen Maisproben stammen, besitzen sie doch einen außergewöhnlich *weiten Temperaturbereich*: von etwa -2 bis +56°, also eine Spannweite von 58° bei *Aspergillus fumigatus*, und von etwa -2 bis +49°, also eine Spannweite von 51° bei *Aspergillus niger*; beide sind somit *extrem eurhythm*.

Ihr *Optimum* liegt sehr hoch, zwischen 33 und 46° bei *Aspergillus fumigatus*, und zwischen 21 und 43° bei *Aspergillus niger*; es umschließt also die Bluttemperatur sowohl des Menschen als der Hühner. Deshalb ist nicht wahrscheinlich, daß nur besonders *thermophile* *Aspergillus*-Stämme vom Mais auf die Warmblütler übergehen, sondern diese Fähigkeit kommt offenbar den betr. Arten gesamthaft zu.

Die Aspergillen bilden somit ein sicheres Beispiel jener seltenen Gruppe von Mikroorganismen, gegen welche die *Pflanzen nicht chemisch* durch ihre Zellwände usw. und die *Warmblütler nicht thermisch* durch ihre hohe Bluttemperatur gefeit sind.

Zitierte Literatur

- DESCOUR L. 1921. Pasteur et son œuvre. Paris, 296 S. — FRIEDEMANN U., BENDIX, HASSEL und MAGNUS W. 1915 (Zschr. Hyg. u. Inf. Kr., 80, 114—144). — FRIEDEMANN U. und MAGNUS W. 1915 (Ber. Deutsch. bot. Ges., 33, 96—107). — KOEHLER B. and WOODWORTH C. M. 1938 (Phytopath., 28, 811—823). — SAVAGE A. and ISA J. M. 1933 (Scient. Agric., 13, S. 341).

Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires
Comunicati provvisori - Brief reports

Für die vorläufigen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Per i comunicati provvisori è responsabile solo l'autore. — The Editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über induzierte Abwehrreaktionen
bei Pflanzen

Bei den meisten antiinfektionellen (d. i. gegen den *Erreger* gerichteten) Abwehrreaktionen der Pflanzen ist die volle Reaktionsbereitschaft und die volle immunologische Leistungsfähigkeit *von Natur aus* im Wirt vorhanden, ihm artspezifisch angeboren. Unter den mannigfachen Reaktionen, die der Krankheitserreger in den befallenen Individuen auslöst und die meistens auf eine *Schädigung* derselben hinauslaufen, führen jedoch einige gelegentlich auch zum Gegenteil: statt den Wirt zu schwächen, stimulieren sie ihn und wecken oder aktivieren in ihm eine Abwehrbereitschaft, die vorher nur schlummernd oder nur in ungenügendem Ausmaße vorhanden war, mit dem Erfolg, daß er nun Dinge zu leisten vermag, zu denen früher seine Kräfte nicht ausreichten. Die Erkrankung bedingt also in den betr. Individuen eine Umstimmung, eine *Sensibilisierung*, eine *erhöhte Reaktivität* bestimmter Gewebe oder des ganzen Organismus (*induzierte Abwehrreaktionen*).

In der Humanmedizin wird diese Sensibilisierung entweder durch den Erreger selbst (z. B. Pockenschutzimpfung) oder durch die *Stoffwechselprodukte* des Erregers, losgelöst von diesem (z. B. prophylaktische Diphtherie-Impfung) bewirkt. Beide Modalitäten sind auch der Botanik bekannt; darüber hinaus besteht im Pflanzenreich die Möglichkeit, den Antigencharakter der Stoffwechselprodukte des Erregers *im natürlichen Zusammenhang* mit diesem zu prüfen. Diese Methode geht auf Beobachtungen von BERNARD (1911) und NOBÉCOURT (1928) zurück.

Loroglossum (*Himantoglossum*) *hircinum* (L.) Rich., die *Bocks-Riemenzunge*, eine Orchidee der Jura-Felsenheiden, wird in ihren Wurzeln, dagegen normalerweise nicht in den Knollen, von einem Mykorrhizenpilz, *Rhizoctonia repens* Bern., befallen. Läßt man den Pilz auf einem entsprechenden Nährboden wachsen, schneidet aus den Knollen der Orchidee aseptisch ein hinreichend großes Stück heraus und legt es auf den Nährboden, in einigem Abstand von der heranwachsenden Pilzkultur, so wird der Pilz *vor* dem Knollenstück aufgehalten und gewissermaßen gestaut (Abb. 1a). Somit ist aus dem Knollenstück ein pilzwidriger Stoff in den Nährboden hinausdiffundiert. Frage: Ist dieser Stoff von Natur aus in der Knolle vorhanden oder wird er erst als Antwort auf die herandiffundierenden Stoffwechselprodukte des Parasiten gebildet?

Werden die Knollen vorgängig durch Chloroformnarkose oder durch Kälte getötet, so bleibt die Reaktion aus: der Pilz wird nicht angehalten, die Knolle wird von ihm durchwuchert und fällt ihm zum Opfer (Abb. 1b). Der pilzwidrige Stoff ist also wirklich eine Neubildung der lebenden Gewebe; er ist entstanden als Produkt einer echten antiinfektionellen Abwehrreaktion, ausgelöst durch die herandringenden Stoffwechselprodukte des Erregers.

Diese antiinfektionellen Abwehrreaktionen sind nicht

auf das seltene *Loroglossum hircinum* beschränkt, sondern lassen sich auch bei vulgären Knabenkräutern, z. B. *Orchis militaris* L. und *Orchis Morio* L., verfolgen. Sie bilden offenbar den Grund, warum die Knollen in der Regel von den betr. Pilzen nicht befallen werden. Doch wird man sich kaum vorstellen dürfen, daß sich diese Reaktionen nur auf die Knollen beschränken; wahr-

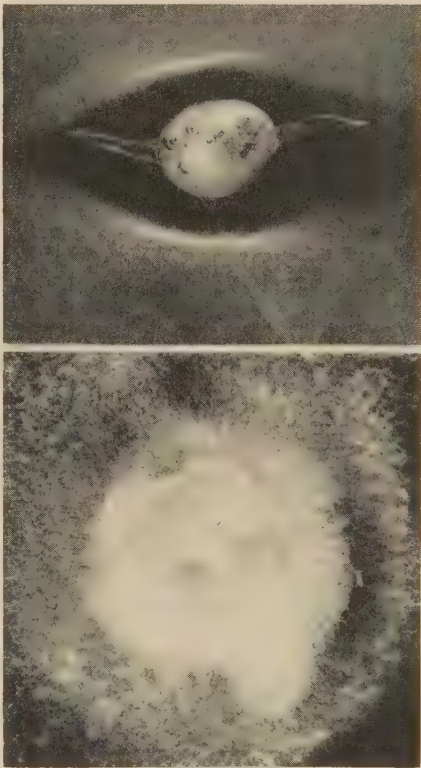


Abb. 1. Abwehrreaktionen, die in den Knollen von *Loroglossum hircinum* (L.) Rich. durch den Mykorrhizenpilz *Rhizoctonia repens* Bern. ausgelöst werden. a) Lebendes Knollenstück; der von oben und unten heranwachsende Pilz wird durch herausdiffundierende Abwehrstoffe ferngehalten. b) Abgetötetes Knollenstück, vom Pilze üppig durchwuchert. Orig. Nat. Gr.

scheinlich rollen sie auch in den Wurzelgeweben ab, nur in geringerem Maße; sie helfen zwar mit, den Parasiten dort auf bestimmte periphere Partien zu beschränken, reichen aber andererseits nicht aus, um ihn, wie in den Knollen, gänzlich fernzuhalten.

Mit Hilfe dieser Testmethode ist es möglich, die *stofflichen Grundlagen* und die *Spezifität* des *Antigenreizes* (d. i. der wirksamen Stoffwechselprodukte des Erregers) und die *stofflichen Grundlagen* und die *Spezifität* der

vom Wirt gebildeten *Antikörper* näher zu prüfen. Hierüber gedenken wir in einer spätern Mitteilung zu berichten.

ERNST GÄUMANN und OTTO JAAG

Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 5. März 1945.

Beitrag zur Frage nach der Beteiligung lebender Stammzellen am Saftsteigen

Da die Frage nach der Beteiligung lebender Stammzellen am Saftsteigen noch nicht in allgemein anerkannter Weise beantwortet ist, sollten die physikalischen und physiologischen Vorgänge, die sich beim Abtöten durch Erwärmung abspielen, genauer analysiert werden.

Die partielle Erwärmung des Stengels wurde in einem geeigneten Wasserbad vorgenommen; die Messung der Absorption und Transpiration erfolgte mit Potometer und Waage.

Zum Studium der physikalischen Prozesse dienten Versuche mit leblosen Modellen, besonders mit toten Zweigstücken von Abies. Die Transpiration war hier ersetzt durch eine konstante Pumpensaugung. Die Bewegung des Meniskus in der Potometerkapillare stellt eine Resultante dar, die vornehmlich von zwei Komponenten abhängt: der Pumpensaugung, die den Meniskus vorwärts zu bewegen sucht und der Ausdehnung des sich erwärmenden Tracheideninhaltes, die den Meniskus rückwärts zu verschieben strebt. Je nach der Stärke der Saugung und der Art der Erwärmung läßt sich die Absorptionsgeschwindigkeit von positiven Werten über Null zu negativen Werten überführen. In Betracht fällt ferner der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität des Wassers und auf die Permeabilität der Tracheidenwände.

Das Studium lebender Objekte erstreckt sich auf Koniferen, Mono- und Dikotylen. Es wurde die Absorption bei Vorhandensein und Fehlen der Transpiration untersucht.

Bei Unterdrückung der Transpiration durch Eintauchen der Sprosse unter Wasser, kann die Absorption noch stunden- und tagelang fort dauern. Es ist dies eine Folge der Saugkraft der lebenden Zellen und des Unterdruckes in den toten Leitungsbahnen. Bei der partiellen Erwärmung des Stengels ist zu unterscheiden das Verhalten unterhalb, innerhalb und oberhalb der praemortalen Zone. Unterhalb dieser Zone hat die Erwärmung im wesentlichen denselben Einfluß wie am toten Objekt. Innerhalb der praemortalen Zone steigt die Absorptionsgeschwindigkeit in charakteristischer Weise stark an, was nach eingehender Diskussion der Permeabilitätszunahme des lebenden Protoplasmas für Wasser zugeschrieben wird. In der letalen Zone preßt der Wanddruck aus den abgetöteten Zellen Saft aus; die Absorptionsgeschwindigkeit fällt dabei rasch ab und strebt bei Temperaturkonstanz dem Nullwert zu.

Auf transpirierende Pflanzen wirkt die Erwärmung in der Hauptsache in gleicher Weise; doch geht hier die Absorption beim letalen Fallen nicht dem Nullwert entgegen, sondern sie steigt, der weiterdauernden Transpiration entsprechend, wieder an. Sie vermag aber die fortschreitende Unterbilanz nicht aufzuhalten, so daß bald Welken und Verdorren eintritt. Die Erforschung der Ursachen dieser starken Unterbilanz ist von besonderem Interesse, da sie zur Frage nach der Beteiligung lebender Stammzellen beim Saftsteigen in Beziehung steht.

Zu diesem Zweck mußte auch die Transpiration untersucht werden. Es wurden Absorption und Transpiration an derselben Versuchspflanze gleichzeitig gemessen. Es zeigte sich, daß nach dem partiellen Abtöten des Stengels beide Größen sofort sinken, die Absorption aber bedeutend stärker als die Transpiration. Dadurch entsteht eine Unterbilanz, die zum Welken führt. Wohl ist auch bei der intakten Kontrollpflanze die Wasserbilanz am Tage gewöhnlich negativ, aber während der Nacht findet wieder eine ausreichende Erholung statt. Bei der Versuchspflanze dagegen wird die Unterbilanz so groß, daß das Absterben nicht mehr zu verhindern ist. Das Fallen der Absorption ist als Folge des Zellsaftaustrittes und der Wasseranreicherung der Leitungsbahnen physikalisch leicht verständlich; bei der Herabsetzung der Transpiration ist dies nicht der Fall. Um die Erklärungsmöglichkeiten für die schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde deutliche Unterbilanz zu prüfen, war vor allem das Verhalten des Filtrationswiderstandes festzustellen.

Die Methode bestand in der Beobachtung der Filtration von Wasser unter konstantem Druck durch ein Stengelstück während und nach seiner partiellen Abtötung. Eine durch das Abtöten bedingte Zunahme des Leitungswiderstandes konnte während der Beobachtungszeit (1—7 Tage) nicht nachgewiesen werden. Vergleiche mit den Änderungen der Wasserbilanz, die erst für wenige Spezies (*Fuchsia*, *Plectranthus*) vorliegen, führten zum Resultat, daß die Blätter zu einer Zeit welken, wo eine Erhöhung des Leitungswiderstandes nicht nachzuweisen ist. Es sind also keine Unterlagen vorhanden, weder für irgendwelche Verstopfungen an den Grenzen lebend-tot, noch für jene hypothetischen Änderungen des Gefäßinhaltes oder der Gefäßwand, die den Filtrationswiderstand steigern sollen. Soweit die derzeitigen Erfahrungen reichen, besteht die plausibelste Erklärung für das Welken nach partiellem Abtöten in der Annahme von Hebungskräften im Stengel, die durch das Abtöten zerstört werden.

A. URSPRUNG und J. KOLLER

Botanisches Institut, Fribourg, den 6. März 1945.

La culture d'*Eremothecium Ashbyi* en milieu synthétique

Le rôle de certains acides aminés

E. ASHBYII (Ascomycète) possède un pouvoir de synthèse remarquable pour la lactoflavine. Cette dernière s'accumule dans le milieu et peut également cristalliser dans les vacuoles des hyphes (GUILLERMOND¹).

Ce microorganisme nous permet d'étudier le déterminisme de la flavinogenèse, à condition qu'on puisse le cultiver sur un milieu synthétique. Sur un milieu naturel à base de peptone, il se développe bien en produisant des quantités de flavine dépassant 1 mg. pour 25 ccm. de milieu. Cependant, sur un milieu synthétique à base de glyco-colle, de glucose et de sels minéraux, aucune croissance ne se produit. L'adjonction de biotine, d'aneurine et de mésoinositol, qui sont pourtant présents dans la peptone, est inefficace.

Les faits suivants ont déjà été établis, (SCHOPFER²). La peptone traitée par la norite devient inactive. Une

¹ A. GUILLERMOND, Rev. Mycologie, 1, 115, (1936).

² W. H. SCHOPFER, Helv. Chim. Acta, 27, 1017 (1943).

lution de l'adsorbat restitue les facteurs actifs. Les vitamines seules (biotine, aneurine, mésoinositol) de même que le filtrat de peptone seul sont inefficaces. Ensemble, ils permettent un développement parfois inférieur, parfois supérieur à celui que fournit la peptone non traitée par la norite. Il faut donc admettre que le filtrat de peptone introduit dans le milieu un ou plusieurs facteurs indispensables, différents des vitamines utilisées.

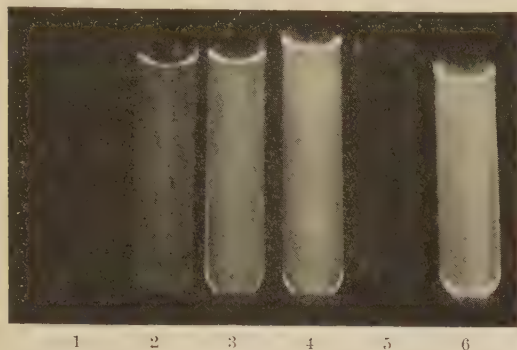


Fig. 1. Production de lactoflavine par *Eremothecium Ashbyii* en présence de l-leucine. 1: leucine 0. — 2: leucine 1 mg. — 3: leucine 5 mg. — 4: leucine 10 mg. — De 1 à 4 avec B₁IH. — 5: filtrat de 30 mg. de peptone. — 6: filtrat de peptone + B₁IH. — (Les doses sont indiquées pour 25 ccm. de milieu). Photographies en lumière de Wood, indiquant les intensités des fluorescences de la lactoflavine. Exposition 2½ minutes.

On peut supposer que le filtrat introduit dans le milieu un ou plusieurs facteurs vitaminiques non adsorbés par la norite. Cette hypothèse n'a pu être démontrée. Nous nous sommes demandés si le filtrat ne pourrait pas contenir, ne serait-ce qu'à l'état de traces, des acides aminés provenant de la peptone et non adsorbés par la norite. Un grand nombre d'expériences ont été effectuées en ajoutant au milieu, avec les vitamines indispensables, diverses constellations d'acides aminés. Par élimination, nous sommes parvenus à montrer que quelques acides aminés utilisés isolément agissent faiblement: d-citrulline, d,l-méthionine. D'autres, tels que la l-leucine et la d-arginine sont beaucoup plus actifs. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la combinaison leucine + arginine. Parmi les acides aminés agissant isolément, c'est la l-leucine qui est la plus efficace, tant pour le développement que pour la flavinogenèse (voir figure).

Il est donc clair que la l-leucine et la d-arginine sont des constituants indispensables d'un milieu de culture synthétique pour *Eremothecium Ashbyii*. Il est possible que ce soient ces acides aminés qui, partiellement, confèrent à la peptone, avec les vitamines qu'elle contient, son action auxogène.

Utilisée seule, la l-leucine ou la d-arginine agissent quantitativement.

Cependant, le filtrat de peptone ne contient plus que de faibles quantités d'azote. Les acides aminés actifs, leucine et arginine, ne sont certainement pas présents dans le filtrat aux doses requises. Ce dernier doit contenir encore d'autres facteurs, provenant de la peptone et non adsorbés par la norite, capables, en agissant de concert avec les vitamines, de produire un certain développement. Ces facteurs restent encore à définir. Pour l'instant on peut dire que, pratiquement, la l-leucine et la d-arginine remplacent partiellement le filtrat.

De toute façon, il est maintenant possible de cultiver notre microorganisme sur un milieu synthétique.

Nous sommes redevables des substances utilisées au département scientifique des Etablissements F. Hoffmann-La Roche & Co. (Bâle) et de la lampe UV Hanau à la «Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern».

W. H. SCHOPFER et Mlle M. GUILLOUD

Institut et Jardin botaniques de l'Université, Berne, le 10 mars 1945.

Erste klinische Prüfungsergebnisse der Dehydro-doisylnsäure, eines synthetisch dargestellten neuen Östrogens

An der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 3. September 1944 berichtete K. MIESCHER¹ über Konstitution und Synthese hochwirksamer Abkömmlinge östrogenen Hormone. Auf Grund der Schwellenwerte im Östrustest der Ratte zeigte es sich, daß die rein synthetische normale Dehydro-doisylnsäure vom Smp. 204—205° alle bisher bekannten Verbindungen mit östrogenen Wirkung, sowohl die natürlichen als auch die künstlichen, übertrifft. Bald darauf hat E. TSCHOPP² die Ergebnisse der pharmakologischen Untersuchung der Dehydro-doisylnsäure bekanntgegeben, und folgert, daß dieses neue Östrogen im Vergleich zu den bekannten, natürlichen und synthetischen Verbindungen das stärkste darstellt. Mit Nachdruck weist TSCHOPP auf die perorale Wirksamkeit der Dehydro-doisylnsäure hin, welche alle anderen Östrogene übertrifft.

Seit einigen Monaten haben wir dieses neue, bisher im Tierexperiment sich als so wirksam erwiesenes Östrogen der Prüfung am Menschen unterzogen. Insgesamt wurde die Dehydro-doisylnsäure in Form von Tabletten zu 0,1 und 0,5 mg 14 Frauen peroral verabreicht. Die Verträglichkeit des Mittels war eine sehr gute, selbst die gleichzeitige Einnahme von 5 Tabletten zu 0,5 mg = 2,5 mg peroral wurde anstandslos vertragen.

Das Mittel wurde 9 Kastratinnen (meistens vor 2—3 Jahren Röntgenkastrierte) im Alter von 45—55 Jahren zwecks Beseitigung von Ausfallserscheinungen und zur Erreichung einer Proliferation der Uterusschleimhaut in Dosen von 13 und 15 mg verabreicht. Die mehrmals ausgeführten Strichkurettens ergaben bereits nach 13 mg eine Proliferationsphase, die mit 25 mg *Lutocyclin* p. inject. in eine transformierte Schleimhaut umgewandelt werden konnte mit nachfolgender Blutung. Der Großteil der Patientinnen gab auch nach Dosen von 10—15 mg Schwund oder weitgehende Besserung der Ausfallserscheinungen an. Bei weiteren Indikationen, wie Pruritus bei normalem Zyklus, konnten Linderungen der Beschwerden, bei Hypomenorrhoe-Verstärkung der Blutungen, und vor allem bei einem Fall langdauernder sek. Amenorrhoe (13 Monate), konnten normale Proliferationsphasen (histologisch verifiziert) nach peroral verabreichten Dosen von 9 und 10 mg der Dehydro-doisylnsäure erzeugt werden.

¹ K. MIESCHER, *Helv. chim. Acta*, 27, VII, 1727 (1944).

² E. TSCHOPP, *Schweiz. med. Wschr.* 51, 11 (1944).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Dehydrodoisynolsäure in Einzeldosen von 2,5 mg und Gesamtdosen bis zu 15 mg sehr gut vertragen wurde. Es gelang bei Kastratinnen mit 10 mg histologisch verifizierte Proliferationsphasen zu erzeugen. Des weiteren kann das neue Östrogen höchstwahrscheinlich auf alle für die Follikelhormonbehandlung in Frage kommenden Indikationen erstreckt werden. Besonders hervorgehoben werden muß seine perorale Wirksamkeit.

R. WENNER und C. A. JOËL

Universitäts-Frauenklinik (Dir.: Prof. Dr. Th. KOLLER).
Basel, den 13. März 1945.

Räumliche Reizsummation
der helladaptierten Netzhaut

Die folgenden Gesetzmäßigkeiten haben sich während Studien über das Gesichtsfeld ergeben. Bei der Gesichtsfeldaufnahme wird zu einem gegebenen Schwellenreiz jener Ort im Gesichtsfeld gesucht, an dem der Reiz gerade wahrgenommen wird. Der Schwellenreiz wird definiert durch Feldgröße (F) des Reizobjektes und durch den Quotienten aus Objekthelligkeit minus Grundhelligkeit: Grundhelligkeit (AI/I), den Kontrast. Das Objekt wurde mit ca. 5° pro Sekunde Geschwindigkeit aus der Gesichtsfeldperipherie hereingeführt. Bei Helladaptation (1,6—50 asb. Grundhelligkeit untersucht) gilt für farblose Objekte zwischen 6,5 und 52' über weite Gebiete der Netzhaut mit großer Annäherung folgende Gesetzmäßigkeit:

1. Jedes Flächenelement des Reizobjektes trägt zum Schwellenreiz proportional seiner Leuchtdichte bei.
2. Bei verschiedenen großen Reizobjekten gilt weitgehend

$$\Phi = \left(\frac{F_0}{F}\right)^{0,86}$$
, worin Φ eine Zahl ist, welche angibt,

auf welchen Teil der Kontrast vermindert werden muß (z. B. bei projizierten Marken durch Graufilter), um trotz Objektvergrößerung von F_0 auf F das gleiche Gesichtsfeld zu erhalten. Es besteht also eine unvollkommene Summation.

Die beiden Gesetzmäßigkeiten werden durch die Tabelle illustriert. AI und BI zeigen zwei Reizobjekte, in denen, von ihrem Zentrum ausgehend, die Leuchtdichte sich verschieden ändert. Dementsprechend muß bei Objektvergrößerung in verschiedener Weise die Gesamtleuchtdichte herabgesetzt werden (AII und BII). Rechnet man nach Satz 1 beide Objekte auf gleichmäßige Leuchtdichte um, so erhält man Werte (CII, a und b), die gut untereinander und mit den aus Gleichung $\Phi = \left(\frac{F_0}{F}\right)^{0,86}$ errechneten Werten (CIII) übereinstimmen.

Die beschriebene Gesetzmäßigkeit gilt außerhalb der Netzhautmitte. Die Gültigkeitsgrenze gegen die Netzhautmitte hin liegt um so peripherer, je größer das Reizobjekt ist. Sie wird für jede Objektgröße, wie es scheint, durch den Ort bestimmt, wo zwei winzige Objekte, welche einen gegenseitigen Abstand gleich dem Durchmesser des betrachteten Reizobjektes haben, bei zunehmender Leuchtdichte sofort als zwei Objekte erkannt werden, wenn man sie aus der Peripherie gegen die Gesichtsfeldmitte bewegt. «Summation» und «Distinktion» stehen in peripheren Netzhautpartien demnach in einem gewissen «Entweder-oder»-Verhältnis. Für das helladaptierte Auge gilt also in dem angegebenen Gebiet weder das Riccosche Gesetz ($I \cdot F = \text{konst.}$) noch das PIPERsche Gesetz ($I \cdot \sqrt{F} = \text{konst.}$) noch auch das PIERONsche Gesetz für die Fovea ($I \cdot F^{0,3} = \text{konst.}$).

Ausführliche Mitteilung demnächst in der Zeitschrift «Ophthalmologica».

H. GOLDMANN

Universitäts-Augenklinik, Bern, den 13. März 1945.

Räumliche Reizsummation der helladaptierten Netzhaut

| Reizobjektgröße (Durchmesser) | | 6,5' | 13' | 26' | 52' | |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------|
| A | I Lichtstärke des Reizobjektes (ohne Filter) in relat. Maß | 1 | 4 | 13,4 | 58,5 | |
| | II Φ (Mittel von 11 Personen) . . . | 1 | 0,31 \pm 0,0044 | 0,1 \pm 0,002 | 0,033 \pm 0,003 | |
| B | I wie AI | 1 | 4,7 | 20,2 | 101 | |
| | II Φ (Mittel von 4 Personen) . . . | 1 | 0,242 | 0,077 | 0,022 | |
| C | I Lichtstärke bei homogener Leuchtdichte des Objektes | 1 | 4 | 16 | 64 | |
| | II | a) Φ aus AII berechnet . . . | 1 | 0,31 | 0,088 | 0,033 |
| | | b) Φ aus BII berechnet . . . | 1 | 0,31 | 0,086 | 0,026 |
| | III aus $\Phi = \left(\frac{F_0}{F}\right)^{0,86}$ berechnet . . | | 1 | 0,304 | 0,092 | 0,028 |

Der Einfluß von Aneurin und Cholin
auf die Spaltung von Tributyrin durch Serum
und Erythrocyten

Aneurin hemmt die Spaltung von Acetylcholin durch Serum¹. Seither wurde gezeigt^{2,3}, daß sich die Cholinesterase des Serums von der der Erythrocyten durch

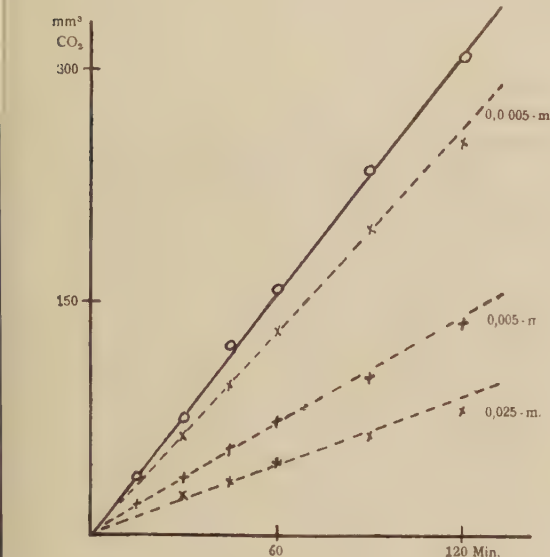


Fig. 1. Aneurin und Tributyrinspaltung durch Serum. Ausgezogene Gerade: ohne Aneurin. Gestrichelte Geraden: + Aneurin in den angegebenen molaren Konzentrationen.

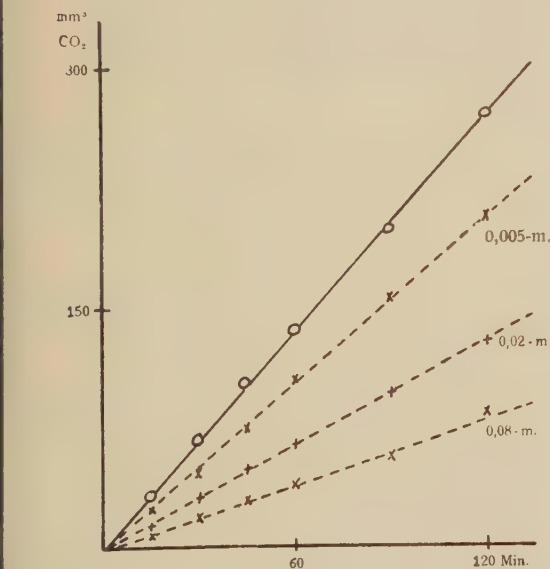


Fig. 2. Cholin und Tributyrinspaltung durch Serum. Bezeichnungen entsprechend Fig. 1.

¹ D. GLICK und W. ANTOPOL, J. Pharm. exp. Ther. 65, 389 (1939).
SÜLLMANN und H. BIRKHÄUSER, Schweiz. med. Wschr. 69, 648 (1939).
² G. A. ALLES und R. C. HAWES, J. biol. Chem. 133, 375 (1940).
A. ZELLER und A. BISSEGER, Helv. chim. acta 26, 1619 (1943).
SANZ, Verhandl. Schweiz. Physiol. Januar 1945.
³ D. RICHTER und PH. G. CROFT, Biochem. J. 36, 746 (1942);
t. n. Chem. Zentrbl. 1943, II, 1013. B. MENDEL et al., Biochem. J. 37, 59, 473 (1943).

Tabelle

Cholin (Ch.), Aneurin (An.) und Tributyrinspaltung durch Erythrocyten. — mm³ CO₂/60 Minuten.

| Hämolytat + Tributyrin | | | | | Hämolytat | |
|------------------------|--------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| — | 0,067-m. Ch. | — | 0,005-m. An. | 0,025-m. An. | 0,005-m. An. | 0,025-m. An. |
| 47 | 47 | 120 | 122 | 128 | 6 | 26 |
| 126 | 123 | 118 | — | 127 | — | 26 |

eine Reihe von abweichenden Eigenschaften unterscheidet. Die Feststellung¹, daß die «Cholinesterase» des Serums auch andere Ester, z. B. Tributyrin, zu spalten vermag, ließ einen weiteren Wirkungsbereich des Aneurins bei enzymatischen Esterspaltungen vermuten. Diese Frage wurde geprüft, unter Heranziehung einer zweiten, im Körper vorkommenden Verbindung mit quartärer Ammonium- und primärer Hydroxylgruppe (Cholin, als Chlorid).

Serum (Verdünnung in der Versuchslösung 1:60) und Erythrocyten (1:10 bis 1:30, bezogen auf das Blutvolumen) aus menschlichem Blut. Manometrische Messung des aus Ringer-NaHCO₃ bei 37° freigesetzten CO₂. Volumen der Versuchslösung: 3,0 cm³; im Gasraum: N₂/CO₂. Tributyrin: 0,67 Prozent. Aneurinchlorid-hydrochlorid wird vor dem Versuch mit NaHCO₃ neutralisiert. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Endkonzentration. — Höhere Konzentrationen von Aneurin entwickeln in hydrogenkarbonat-haltiger Lösung meßbare Mengen CO₂, was bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse berücksichtigt wurde.

Die Tributyrinspaltung durch Serum wird sowohl von Aneurin als auch von Cholin gehemmt (Figuren 1 und 2). 0,0003—0,0005-m. Aneurin bewirkt eine deutliche Hemmung (15—20 Prozent), die bei 0,005-m. Aneurin 50—60 Prozent beträgt. Cholin ist in gleichen Konzentrationen weniger wirksam; eine 40—60 prozentige Hemmung der Esterspaltung wird mit etwa 0,015—0,02-m. Cholin erzielt. Möglicherweise findet sich im Serum eine weitere, durch Aneurin und Cholin nicht oder nur wenig hemmbare Esterase.

Im Gegensatz zu der Tributyrinspaltung durch Serum wird die durch Erythrocyten erfolgende Esterspaltung von Cholin (bis zu der höchsten untersuchten Konzentration von 0,08-m.) nicht beeinflusst. Konzentrationen von Aneurin, die eine 40—50 prozentige Verminderung der Tributyrinspaltung durch Serum bewirken, hemmen die Spaltung durch Erythrocyten ebenfalls nicht. In höheren Konzentrationen scheint Aneurin eine schwache hemmende Wirkung auszuüben, die aber erst in Erscheinung tritt, wenn die in den Kontrollversuchen (Hämolytat + Aneurin) entwickelten Mengen CO₂ in Abzug gebracht werden. Für 0,025-m. Aneurin, das in den Versuchen mit Serum um 72—78 Prozent hemmt, ergibt sich dann eine 15 prozentige Hemmung der Esterspaltung durch Erythrocyten (vgl. die Werte von zwei Versuchsreihen in der Tabelle).

H. SÜLLMANN

Augenklinik der Universität, Basel, den 15. März 1945.

¹ D. RICHTER und PH. G. CROFT, Biochem. J. 36, 746 (1942);
zit. n. Chem. Zentrbl. 1943, II, 1013. B. MENDEL et al., Biochem. J. 37, 59, 473 (1943).

Einfaches Demonstrations-Flimmerphotometer

Die technische Bewertung der Intensität verschiedenfarbiger Lichtquellen stützt sich auf die internationale Hellempfindlichkeitskurve, die ihrerseits vorwiegend auf flimmerphotometrischen Messungen beruht. Wir erlauben uns auf eine einfache Anordnung aufmerksam zu machen, die den besonderen Vorzug aufweist, daß der Beobachter die beiden Lichter, die er für einen größeren Kreis sichtbar auf Flimmergleichheit eingestellt hat, daneben im Direktvergleich sehen kann.

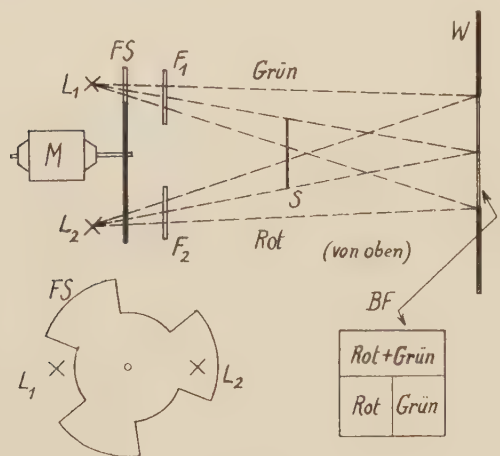


Abb. 1

Zu Abb. 1: Der Motor M treibt die Flimmerscheibe FS (Durchmesser: 30–50 cm, Zahl der Lichtunterbrechungen n : bis 40 pro Sekunde), welche abwechselungsweise den Weg für das Licht der Kinoprojektionslampen L_1 und L_2 (mindestens 200 Watt) freigibt. Die Färbung erfolgt durch Farbgläser (F_1 und F_2 , z. B. die Schott-Gläser BG 7, 1 mm dick, blaugrün, und OG 3, 1 mm dick, orangerot). Das Licht fällt auf eine im Abstand von 1–2 m von der Flimmerscheibe aufgestellte, in die Lichtschutzwand W eingelassene Opalglasscheibe BF (Durchmesser 20 cm). Die Beobachtung erfolgt in Abb. 1 von rechts. S ist ein rechteckförmiger Schirm mit einer Breite gleich dem halben Lampenabstand. Er teilt das Beobachtungsfeld BF in der angedeuteten Weise, so daß neben der Überlagerung die farbigen Lichter einzeln zu sehen sind. Die Veränderung der Intensität der einen Lampe erfolgt mittelst Vorwiderstand oder Reguliertransformator.

Es lassen sich unter Steigerung der Flimmerfrequenz folgende Phänomene zeigen:

- $n = 0$; nach Entfernung des roten oder des grünen Glases: Simultankontrast-Wirkungen.
- n niedrig; oberes Feld: Sukzessivkontrast-Wirkungen.
- n höher, aber etwas kleiner als die optimale Flimmerfrequenz; oberes Feld auf Flimmerminimum eingestellt: Farbflimmern verschwunden, Helligkeitsflimmern noch nicht (Prinzip des Flimmer-Photometers).
- n optimal; oberes Feld: in kleinem Intensitätsbereich auch Helligkeitsflimmern verschwunden (Definition der Flimmergleichheit).
- n größer als die kritische Frequenz der unteren Felder: Direktvergleich der beiden im vorigen Versuch als flimmergleich erklärten Felder.

n wie oben, ein farbiges gegen ein ungefärbtes Licht abgeglichen: Überschätzung der Helligkeit satter Farben (Farbenglut, «Wirksamkeitsplus»).

F. BUCHMÜLLER und H. KÖNIG

Eidg. Amt für Maß und Gewicht, Bern, den 17. März 1945.

Über die Ursache des gegensätzlichen geotropischen Verhaltens von Sproß und Wurzel

Bekanntlich wird die Lage, welche die Organe der Pflanze im Raum einnehmen, weitgehend durch ihre Reaktion auf Licht und Schwerkraft bedingt. Eine Hauptbedeutung der Wuchsstoffhypothese liegt nun darin, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, die durch Schwerkraft oder Licht bewirkten Wachstumsreaktionen, also das geotropische oder phototropische Verhalten der Pflanze, auf eine gemeinsame Ursache, nämlich den Quertransport des Auxins im reagierenden Pflanzenteil zurückzuführen. WENT¹ und DOLK² haben experimentell bewiesen, daß in horizontal gelegten, also geotropisch gereizten *Hafer-Koleoptilen* Wuchsstoff nach unten, in einseitig belichteten, an die Schattenflanke wandert und sich dort anhäuft. Die Schwierigkeit, die einer allgemeinen Anwendung der Wuchsstoffhypothese anfänglich im Wege stand, daß nämlich nach Wuchsstoffzufuhr wohl eine Förderung des Sproßwachstums, aber stets eine Hemmung des Wurzelwachstums gefunden wurde, konnte durch den Nachweis beseitigt werden, daß allgemein die Streckungswuchsstoffe je nach ihrer Konzentration das Wachstum beider Organe hemmen oder fördern, daß ihre quantitative Wirkung auf das Wachstum jedes Organs als *Optimumkurve* dargestellt werden kann und daß zudem die Wurzel bedeutend empfindlicher auf Wuchsstoffe reagiert als der Sproß^{3,4}. So beträgt z. B. die Wuchsstoffkonzentration für optimales Wachstum der isolierten *Maiswurzel* in Nährlösung bei 22° C nur etwa $3 \cdot 10^{-11}$ molar Heteroauxin, für den Keimsproß der *Gurke* dagegen etwa $3 \cdot 10^{-4}$ molar.

Ungelöst aber ist noch immer das Problem, weshalb Sprosse in die Höhe, Wurzeln jedoch gegen den Erdmittelpunkt zu wachsen, jene sich also *negativ* geotrop diese sich dagegen *positiv* geotrop verhalten.

Aus dem tatsächlich festgestellten Empfindlichkeitsunterschied dieser Organe auf Wuchsstoff und den wachstumshemmenden respektive wachstumsfördernden Eigenschaften aller Streckungswuchsstoffe, läßt sich indes die Hypothese entwickeln, daß diese Organe so und nicht anders reagieren müssen, weil normalerweise die Wurzel einen überoptimalen, der Sproß jedoch einen unteroptimalen Gehalt an Wuchsstoff besitzt. Dies bedeutet, daß unter dem Einfluß der geotropischen Reizung und infolge des Quertransportes von Wuchsstoff sich zwangsläufig auf der Unterseite der Wurzel ein stark überoptimaler, also wachstumshemmender, auf der Unterseite des Sprosses dagegen zwar kein optimaler, aber doch höherer und damit gegen vorher wachstumsfördernder Gehalt an Wuchsstoff ausbilden muß.

¹ WENT, F. W., Rec. trav. bot. néerl. 25 (1928), 1–116.

² DOLK, H. E., Diss. Univ. Utrecht (1930).

³ GEIGER-HUBER, M. und BURLET, E., Jahrb. wiss. Bot. 84 (1936), 233–253.

⁴ WÜRGLER, W., Diss. Univ. Basel (1942).

Umgekehrt wird durch die Abwanderung von Wuchsstoff die Oberseite geotropisch gereizter Organe wuchsstoffärmer¹; dies führt bei der Wurzel zu einem *weniger* stark überoptimalen Gehalt, so daß dann das Wachstum der Oberseite gegenüber demjenigen vor der Reizung weniger stark gehemmt ist, beim Sproß dagegen wird die für ein optimales Wachstum bereits zu wuchsstoffarme Oberseite nach der Reizung *noch* wuchsstoffärmer, das Wachstum daher gegenüber vorher geringer. Der durch die geotropische Reizung verursachte Unterschied im Wuchsstoffgehalt von Ober- und Unter-

Wuchsstoffgehalt gerade den für das Längenwachstum *optimalen* Wert erreichte. Daß es sich dabei nicht etwa nur um Schädigungen oder Wundreaktionen gehandelt hat, wird dadurch bewiesen, daß auch solche Wurzeln wuchsen und nach dem Aufsetzen künstlicher Spitzen (aus Kieselsäuregel) mit geeigneten Konzentrationen zusätzlichen Wuchsstoffs (Heteroauxin), die positiv geotropische Reaktion wiederum eintrat. Der Versuch beweist ferner, daß die Wurzeln zu dieser Reaktion zwar eines *geeigneten Wuchsstoffgehaltes*, aber weder der Wurzelspitze, noch der dort lokalisierten Statolithenstärke bedürfen. Damit kann auch die lange gehegte Vorstellung fallen gelassen werden, wonach die Statolithenstärke bei der Perzeption des Schwerkraftreizes durch die Wurzel eine maßgebende Rolle spiele.

Ebenso ist es auch gelungen, die negativ geotropische Reaktionsweise von Sprossen verschiedenster Versuchspflanzen experimentell *umzukehren*, so daß sie sich wie Wurzeln verhielten und nach unten wuchsen (siehe Abbildung). Es war hiezu lediglich nötig, durch eine geeignete zusätzliche Wuchsstoffgabe (z. B. Heteroauxin) den Wuchsstoffgehalt der Keimstengel *überoptimal* werden zu lassen, was dank der hohen Lipoidlöslichkeit des Heteroauxins^{1,2} gelang, ohne die Pflanzen verletzen oder sonst schädigen zu müssen. Wesentlich ist, daß jener *quantitative* Zusammenhang zwischen angewandter Wuchsstoffkonzentration und Reaktionsweise, wie er von unserer Anschauung gefordert wird, tatsächlich auch *gefunden* wurde, indem nämlich bei Verwendung von Heteroauxinkonzentrationen, die sich im Wachstumsversuch mit den Keimstengeln als *unteroptimal* erwiesen hatten, die geotropische Reaktion der behandelten Keimpflanze *normal* (also negativ geotrop) blieb, bei Verwendung einer *überoptimalen* Konzentration sich jedoch *umkehrte* (also positiv geotrop wie bei einer Wurzel ausfiel) und schließlich bei Verwendung einer als *optimal* ausgewiesenen Konzentration, die geotropische Reaktion erwartungsgemäß *ausblieb* und die Keimstengel lediglich *horizontal weiter wuchsen*. Dies beweist, daß das Vorhandensein eines *geeigneten Wuchsstoffgehaltes* im Sproß (übrigens auch in der Wurzel) eine *wichtige Voraussetzung* bildet für das *Vermögen* eines Organs geotropisch zu reagieren und für den charakteristischen, normalen Ablauf dieser Reaktion. Es muß allerdings beigefügt werden, daß es sich dabei nicht um einen bestimmten *absoluten* Wuchsstoffgehalt handelt, sondern um einen solchen, der auf die bestehende und offenbar charakteristische Wuchsstoffempfindlichkeit des betreffenden Organs *abgestimmt* ist.

Man kann sich daher auch vorstellen, daß die geotropische Reaktion eines Organs und sein Wachstum überhaupt, nicht nur, wie eben gezeigt, durch eine Veränderung des *Wuchsstoffgehaltes*, sondern, was ja den gleichen Effekt haben muß, auch durch eine *Änderung in der Wuchsstoffempfindlichkeit* verändert werden kann. Nach unseren Erfahrungen scheint es wohl möglich und sogar wahrscheinlich, daß sowohl der Wuchsstoffgehalt, wie auch die Empfindlichkeit für Wuchsstoff bei den einzelnen Organen *im Laufe ihrer Entwicklung sich ändert* und dadurch z. B. jenes eigenartige geotropische Verhalten zustande kommt, wie es in den Wachstumskrümmungen von Sproßspitzen jüngster Keimlinge, von Stielen der Blütenknospen, von Fruchtsielen, usw. sich oftmals äußert. In der Tat ist es uns denn auch gelungen, die Wuchsstoffempfindlichkeit von Sprossen



Maiskornkeimlinge geotropisch gereizt. Hintere Pflanzen unbehandelt, vordere mit überoptimaler Konzentration an Heteroauxin behandelt. (Demonstrationsversuch.)

Seite bewirkt also eine deutliche Differenz in der Wachstumsgeschwindigkeit beider Seiten, was bei der Wurzel zum Abwärtsachsen führt und sich beim Sproß im Aufrichten äußert.

Diese Anschauung gewinnt erst dann genügend an Wahrscheinlichkeit, wenn es gelingt, durch geeignete, experimentelle Änderung des Wuchsstoffgehaltes von Sproß und Wurzel, vor allem durch seine Verschiebung gegenüber dem für das Wachstum optimalen Gehalt, den Sinn der geotropischen Reaktion bei diesen Organen umzukehren. Um dies zu erzwingen, müßte in Konsequenz der geäußerten Anschauung offenbar der Wuchsstoffgehalt der Wurzel im Experiment herab-, jener des Sprosses aber heraufgesetzt werden.

Durch geeignete Dekapitation der Wurzelspitzen gelang es uns, den Wuchsstoffgehalt von *Mais*wurzeln soweit zu vermindern, daß zwar nicht die geotropische Reaktion völlig umgekehrt wurde², aber doch bei den allermeisten Objekten *ausblieb*, wie es dann zu erwarten ist, wenn der

¹ DOLK, H. E., Diss. Univ. Utrecht (1930).

² Die Erzielung negativ geotroper Wurzeln scheiterte bis jetzt daran, daß es bei der enorm hohen Wuchsstoffempfindlichkeit der Wurzeln noch nicht gelingen wollte, sie experimentell genügend wuchsstoffarm zu machen.

¹ GEIGER-HUBER, M. und SUTTER, E., Verh. Schweiz. Natf. Ges. (1943), 121—123.

² SUTTER, E. Diss. Univ. Basel (1944).

experimentell zu ändern; die Untersuchung dieser interessanten und bedeutungsvollen Erscheinung ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

MAX GEIGER-HUBER und HANS HUBER

Botanisches Institut der Universität, Basel, den 17. März 1945.

Äußere Abmessungen von Fadenmolekülen in Lösung

Im gelösten Zustande können Fadenmoleküle zufolge der Valenzwinkelung und der teilweisen freien Drehbarkeit der die Kettenglieder verknüpfenden Bindungen sehr verschiedene Gestalten annehmen. Einige der sich bildenden Knäuelformen kommen aus statistischen Gründen besonders häufig, andere seltener vor. Auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen läßt sich die Häufigkeit angeben, mit der bestimmte, die zufällige Gestalt charakterisierende Parameter, wie etwa Längs- und Querabmessung der Knäuel, auftreten.

Eine für die zufällige Gestalt eines hervorgehobenen Moleküls besonders charakteristische Größe ist der Abstand h zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Molekülfadens (Fig. 1). Wie insbesondere von W. KUHN gezeigt worden ist, lassen sich nämlich bei alleiniger Kennzeichnung eines Moleküls durch den Vektor h dessen

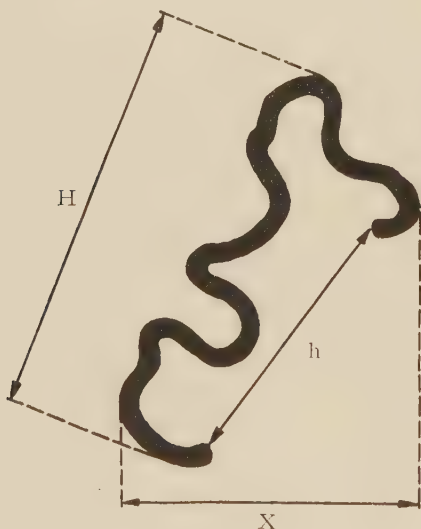


Fig. 1

mechanisches¹, optisches² und hydrodynamisches³ Verhalten mit sehr guter Näherung beschreiben.

Man erkennt nun aber leicht, daß für die vollständige Beschreibung der Gestalt und der von der Gestalt abhängigen Eigenschaften eines gegebenen Moleküls, wie etwa sein Verhalten im Strömungsgefälle, außer der Angabe der Größe h (Abstand von Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens) die Angabe weiterer Bestimmungs-

stücke wünschbar ist. Von besonderem Interesse ist die Kenntnis der äußeren Abmessungen des herausgegriffenen Knäuels, vor allem seiner Längsabmessung H (Fig. 1). Man wird daher nach der Häufigkeit fragen, mit der bestimmte Werte der Größe H auftreten. Wir messen sie durch die Wahrscheinlichkeit $W(H)dH$ dafür, daß die Längsabmessung eines hervorgehobenen Moleküls einen zwischen H und $H+dH$ liegenden Wert annimmt.

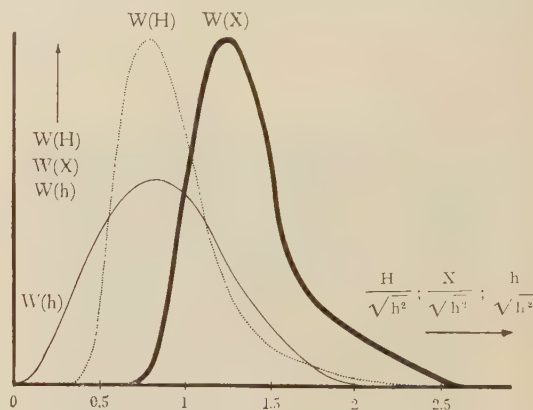


Fig. 2

Die Berechnung zeigt nun, daß die Verteilungsfunktion $W(H)$ von einer einzigen für die betreffende Molekülar charakteristischen Größe abhängt, nämlich vom mittleren Abstandsquadrat \bar{h}^2 zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens, von derselben Größe, welche die von W. KUHN² berechnete Verteilungsfunktion $W(h)$ der Endpunktsabstände h festlegt.

Die Abhängigkeit der Verteilungsfunktion $W(H)$ von der Längsabmessung H wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Der darin ersichtliche, stark ausgezogene Linienzug stellt den Ausdruck $W(H)$ als Funktion der Größe $H/\sqrt{h^2}$ dar. Fig. 2 gibt gleichzeitig die von W. KUHN erhaltene Verteilungsfunktion $W(h)$ der Endpunktsabstände h in Abhängigkeit von $h/\sqrt{h^2}$ als schwach ausgezogene Linie wieder. Die im Mittel anzutreffende Längsabmessung des Knäuels, für die wir uns ganz besonders interessieren, ist gleich $\bar{H} = 1,5 \bar{h} = 1,4 \sqrt{\bar{h}^2}$, wenn wir mit \bar{h} den Mittelwert des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens bezeichnen. Die mittlere Querabmessung \bar{Q} gelöster Fadenmoleküle wird dagegen gleich: $\bar{Q} = 0,5 \bar{H} = 0,8 \bar{h} = 0,7 \sqrt{\bar{h}^2}$.

Die enge Verknüpfung der für das hydrodynamische Verhalten maßgebenden Größen H und Q mit dem Abstände h der Fadenenden läßt erkennen, daß das Verhalten eines Fadenmoleküls in der strömenden Lösung durch alleinige Angabe seines Vektors h schon mit recht guter Näherung beschrieben werden kann, eine Tatsache, die den erwähnten, vor einiger Zeit durchgeführten Betrachtungen über Viskosität und Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekülen³ als Voraussetzung zugrunde liegt.

In ganz ähnlicher Weise wie die Verteilungsfunktion $W(H) dH$ der Längsabmessungen gelöster Fadenmoleküle angegeben werden kann, läßt sich auch die Wahr-

¹ Denken wir uns den Faden in N statistische Fadenelemente der Länge A eingeteilt, so ist $\bar{h}^2 = NA^2$. Näheres hierüber siehe W. KUHN, *Experientia* 1, 6 (1945).

² W. KUHN, *Kolloid-Z.* 68, 2 (1934).

³ W. KUHN und H. KUHN, *Helv.* 26, 1394 (1943).

¹ W. KUHN, *Kolloid-Z.* 76, 258 (1936), *Angew. Chem.* 51, 640 (1938).

² W. KUHN und F. GRÜN, *Kolloid-Z.* 101, 248 (1942).

³ W. KUHN und H. KUHN, *Helv.* 26, 1394 (1943).

heinlichkeit $W(X)dX$ ermitteln, mit welcher die Abmessung eines herausgegriffenen Knäuels in einer beliebig gewählten Richtung, etwa der x -Richtung, einen Wert annimmt, der zwischen X und $X+dX$ liegt (Fig. 1). Es ergibt sich:

$$W(X)dX = \frac{16}{\pi^2} \frac{B}{X^3} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{B}{X^2}(2n+1)^2} \left(\frac{2B}{X^2} (2n+1)^2 - 1 \right) dX$$

wobei für $B = \frac{\pi^2}{6} \bar{h}^2 = \frac{\pi^2}{6} NA^2$ zu setzen ist.

Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist in Fig. 2 als punktierter Linienzug angegeben. Für den Mittelwert \bar{X} folgt: $\bar{X} = \bar{h} = 0,92 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,92 \sqrt{NA^2}$. Die mittlere Dicke \bar{X} gelöster Fadenknäuel ist also gerade so groß wie der mittlere Betrag \bar{h} des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens (Fig. 1).

HANS KUHN.

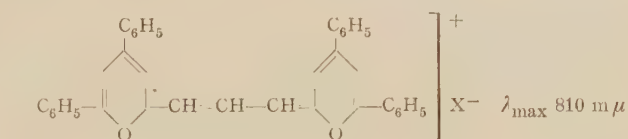
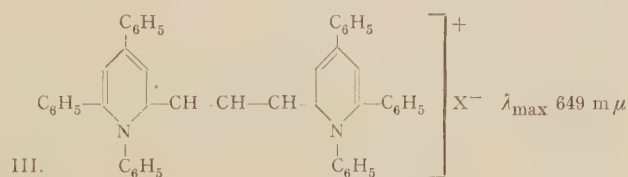
Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Basel, den 17. März 1945.

Über Porylocyanine und Thiopyrylocyanine

Obwohl schon länger bekannt ist, daß α - und γ -ständige Methylgruppen in Poryliumsalzen ähnlich wie in Pyridiniumsalzen reaktionsfähig sind, ist das Gebiet der Porylocyanine erst verhältnismäßig spät erschlossen worden (seit 1930 von R. WIZINGER mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern). Da das Material hauptsächlich in Dissertationen niedergelegt, aber noch nicht in extenso veröffentlicht ist, sei hier ein kurzer Überblick gegeben.

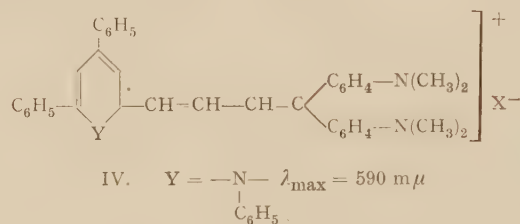
Die Porylocyanine werden im wesentlichen nach den gleichen Methoden dargestellt wie die Pyridinocyanine. Sie absorbieren aber bei wesentlich längeren Wellen als diese z. B.:

Bei den Monomethinen I und Ia beträgt die bathochrome Wirkung des —O-Ringschlusses rund 20 m μ , bei den Trimethinen II und IIa bereits rund 70—80 m μ . Noch wesentlich größer ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen beim Trimethin IIIa gegenüber III, nämlich rund 160 m μ :



IIIa.

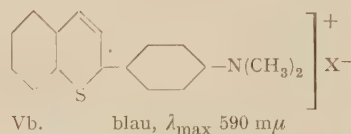
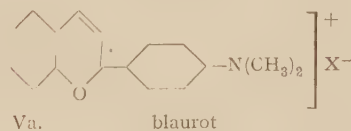
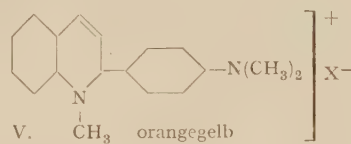
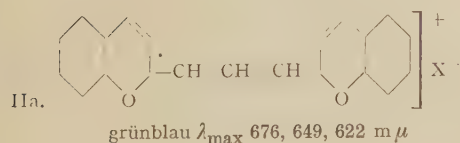
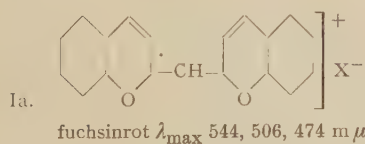
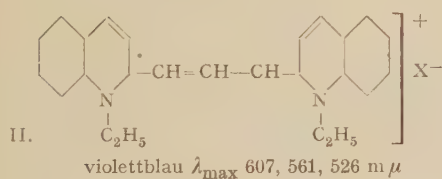
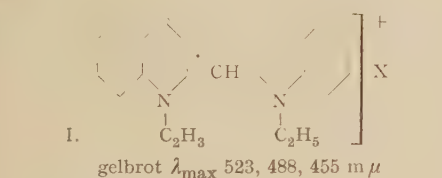
Noch erheblich stärkere Effekte — rund 260 m μ — sind in der Reihe der unsymmetrischen Methin-Farbstoffe zu beobachten, z. B. bei IV und IVa.



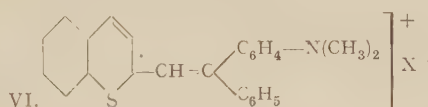
IVa. Y = —O— $\lambda_{\max} = 852 \text{ m}\mu$

Absorptionen im langwelligen Ultrarot sind im Gebiet der Porylocyanine sehr häufig.

Einen noch stärkeren bathochromen Effekt als der —O-Ringschluß bewirkt der —S-Ringschluß in den Thiopyryliumsalzen bzw. Thiopyrylocyaninen. Dies zeigt sich schon in der Gegenüberstellung der einfach gebauten Farbsalze:



Noch auffallender ist die farbvertiefende Wirkung des —S-Ringschlusses bei den Thiopyryliumsalzen mit ungesättigter Seitenkette, z. B. bei

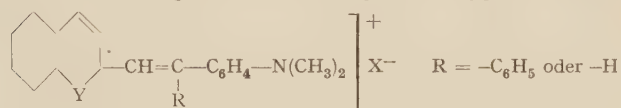


Das Maximum liegt bereits im Ultrarot bei 832 m μ . Es ist gegenüber demjenigen des gleichgebauten Pyrylium-salzes um rund 110 m μ nach längeren Wellen verschoben und gegenüber demjenigen des N-Methylchinolinium-farbsalzes sogar um rund 300 m μ . Der Vergleich von VI mit Vb zeigt, daß die Einfügung der Styrylgruppe



eine Farbverschiebung um rund 240 m μ hervorgebracht hat. Eine so starke optische Wirkung einer Doppelbindung ist bisher noch nie beobachtet worden. Bei den Diphenylpolyenen bewirkt eine Doppelbindung eine bathochrome Verschiebung von rund 20 m μ , bei den Pyridino- und Pyrylocyaninen eine solche von 100 oder maximal 160 m μ .

Vergleicht man die auxochromfreien Grundkörper mit den auxochromhaltigen Farbsalzen, so ergibt sich, daß die Thiopyryliumsalze sehr viel stärker auf Auxochrome ansprechen als die Pyrylium- oder gar die Pyridiniumsalze. So beträgt bei Verbindungen des Typus:



die optische Wirkung der Dimethylaminogruppe für

Y = —NCH₃— rund 100 m μ

Y = —O— rund 250 m μ

Y = —S— rund 360 m μ

Die Untersuchung wird fortgesetzt (bisherige Mitarbeiter: A. BELLEFONTAINE, O. BURGER, Frl. A. GRÜNE, E. JACOBI, H. LORENZ, A. LUTHIGER, O. RIESTER, W. STEVENS).

R. WIZINGER

Chemisches Institut der Universität, Zürich, den 23. März 1945.

Über den enzymatischen Abbau von Monoamino-dicarbonsäure-Derivaten

In mehreren Schlangengiften findet sich ein als Ophio-l-aminosäure-oxydase (Ophio-oxydase) bezeichnetes Ferment¹, das alle bisher untersuchten optisch aktiven

¹ E. A. ZELLER, Helv. physiol. Acta 2, C 33 (1944).

E. A. ZELLER und A. MARITZ, Helv. chim. Acta 27, 1888 (1944).

l- α -Monoamino-monocarbonsäuren oxydativ desaminiert. Die Gegenwart einer zweiten Amino- oder Carboxylgruppe verhindert die Angreifbarkeit der Aminosäure durch die Schlangengifte. Der störende Einfluß der zweiten Aminogruppe kann durch deren Umwandlung in ein Säureamid beseitigt werden. So werden wohl l-Citrullin und Benzoyl-l-lysin, aber nicht l-Ornithin und l-Lysin in Gegenwart der Ophio-oxydase abgebaut¹.

Ähnliches gilt für die Monoamino-dicarbonsäure. Nehmen wir statt l-Asparaginsäure und l-Glutaminsäure, die bisher in keinem der vielen Versuche eine meßbare Oxydation erfuhren, l-Asparagin und l-Glutamin², so kann im Warburg-Manometer ein deutlicher Sauerstoffverbrauch festgestellt werden, der im Vergleich mit den meisten andern Aminosäuren verhältnismäßig gering ist (20–80 Kubikmillimeter Sauerstoff pro Stunde und pro 1 Milligramm trockenes Kobra- oder Aspisgift). Da im Glutathion die γ -ständige Carboxylgruppe der Glutaminsäure als Peptidgruppe vorliegt, so ist auch bei diesem die Voraussetzung für eine Reaktion mit der Ophio-oxydase erfüllt ($Q_{O_2} = 120$ für Kobragift).

Durch Fütterungsversuche mit N₁₅ wurde gezeigt³, daß der Umsatz von Glutathion (turnover) in der Leber innerhalb 2 Stunden 22,3% erreichen kann. Da überdies die Ophio-oxydase nicht nur im Schlangengift vorkommt, sondern auch in Leber und Lunge von Ringelnattern⁴, und ein sehr nahe verwandtes Ferment in Leber und Niere der Ratte⁵, muß inskünftig mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der Stoffwechsel der Glutaminsäure zum Teil über das Glutathion und eine l-Monoamino-monocarbonsäure-oxydase geht.

E. A. ZELLER und A. MARITZ

Aligena, Aktiengesellschaft, Wissenschaftliche Laboratorien, Basel, den 23. März 1945.

¹ E. A. ZELLER und A. MARITZ, Helv. chim. Acta 28, 365 (1945).

² Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Leuthardt (Genf) für die Überlassung von l-Glutamin.

³ H. WAELSCH und D. RITTENBERG, Science 90, 423 (1939).

⁴ E. A. ZELLER und A. MARITZ, Verhandl. Schweiz. Verein Physiol.- u. Pharmakolog. 29. 1. 45; Helv. physiol. Acta 3 C (1945) im Druck.

⁵ M. BLANCHARD, D. E. GREEN, V. NOCITO und S. RATNER, J. Biol. Chem. 155, 421 (1944).

Bücherbesprechungen - Comptes-rendu des publications Resoconti delle pubblicazioni - Reviews

«The Life of Sir J. J. Thomson»

by Lord RAYLEIGH, Cambridge University Press 1942

An der Entwicklung der Physik im letzten halben Jahrhundert, die vor allem durch die ungeheuren Erfolge der Atomtheorie und deren Begründung auf eine Fülle von empirischen Ergebnissen gekennzeichnet ist, hat das Cavendish Laboratory in Cambridge den entscheidenden Anteil. In dieser Forschungsstätte sind die uns heute geläufigen Vorstellungen vom Wesen der Elektrizität und der Materie, vom Elektron und den

Atomkernen entstanden, und aus ihr sind viele, darunter allererste Forscher hervorgegangen, die, über die ganze Welt verteilt, zur Errichtung dieses stolzen Gebäudes beigetragen haben. Es ist deshalb von ganz besonderem Reize, von Lord RAYLEIGH, selber einem «Cambridge man», in seiner 1942 erschienenen Biographie J. J. THOMSONS zu erfahren, wie es zugeht, und was das Geheimnis dieser Persönlichkeit ausmachte, die die Cambridger Schule begründet und die während eines langen Lebens (1856–1940) ihr Mittelpunkt und ihr Herz gebildet hat. RAYLEIGH schöpft aus eigener Erfahrung, aus dem Miterleben, aus vielen Briefen und

an so, in ganz unbeschwerter Darstellung, ein Bild der für die Physik so bedeutungsvollen Epoche und insbesondere der Cambridger Atmosphäre im Cavendish Laboratory und im Trinity College entstehen lassen, das ungemein anziehend ist und den Leser ganz in seinen Bann zieht. Aus reicher Erfahrung und eigener Anschauung vermag er da und dort immer wieder kurze Bemerkungen anzuknüpfen über die Art und den Geist der erfolgreichen Forschens und über die Erziehung zum "research man", wie überhaupt über all das so Charakteristische im englischen Gelehrtenleben.

THOMSONS Vorgänger als Cavendish Professors waren MAXWELL und Lord RAYLEIGH, der Vater des Verfassers; sein eigener Nachfolger, den er überlebt hat, war RUTHERFORD. Er war Träger des Nobelpreises und konnte selber unter seinen Schülern nicht weniger als 7 Nobelpreisträger zählen: RUTHERFORD, BRAGG, BARKLA, ASTON, RICHARDSON, WILSON und seinen eigenen Sohn G. P. THOMSON. In RAYLEIGHs Buch erleben wir aus nächster Nähe mit, wie aus den Versuchen an Vakuumröhren die Eigenschaften der "corpuscles" erforscht werden, die wir heute Elektronen nennen, wie die "positiv rays" den Theorien der Materie führten, wie der Forscher über seiner Entdeckung der Isotopen nicht glaubt. Adhaft sehen wir "J. J." und seinen Gehilfen EBENEZER FRERETT an den Apparaten stehend vor uns, den einen voller Phantasie und mit glücklichem Spürsinn für das Wesentliche, den anderen ängstlich bemüht, dem Willen seines Meisters zu folgen und doch die so kunstvoll hergestellten Apparate vor Schaden durch dessen weniger geschickte Hände zu bewahren. Wir folgen den Gesprächen des Meisters mit seinen Research Workers, waren bis zu 30 zugleich im Cavendish Laboratory tätig waren; wir vernehmen von den Sorgen des lange Zeit mit nur geringen Mitteln ausgestatteten Institutes, wie er zugleich sehen wir, wie unter dem gewaltigen Einfluß der Persönlichkeit THOMSONs das Große entsteht. Jeder einzelne kann frei und ohne Zwang arbeiten, er soll an den Schwierigkeiten lernen, aber

er kann mit jedermann über alle Fragen diskutieren und kann durch die meist offen stehenden Türen hören, was andere zueinander sagen. Niemals fehlt THOMSON ohne Grund an den wöchentlichen und bald täglichen Laboratory Teas, wo Fachprobleme nur gestreift werden; die Laboratory Dinners sind Festlichkeiten und zugleich Höhepunkte für alle "Cambridge men", so nahmen 800 daran teil, als 1896 ein bescheidener Neubau einzuweihen war. THOMSON wachte streng darüber, daß sein Institut keine Fabrik für Publikationen wurde, vielmehr "a training school for men" blieb. Im Trinity College, dessen Mastership THOMSON 1918 in feierlicher Weise übertragen wurde, spielte sich ein Leben eigenster Prägung ab.

Was J. J. THOMSON war, was er geleistet hat, und wie er eine ganze Physiker-Generation zu höchster geistiger Entwicklung und Produktivität geführt hat, zeigt uns RAYLEIGH, aber er zeichnet uns auch aus tausend Einzelheiten, Anekdoten den Mann und Menschen J. J. mit allen seinen Stärken und Schwächen. Bis ins höchste Alter behielt THOMSON jugendlichen Enthusiasmus am englischen Sport; er hat sich — keinesfalls mit Hilfe der Wissenschaft, vielmehr als börsenkundiger Geschäftsmann — ein stattliches Vermögen erworben, ist aber zeitlebens ein einfacher Mensch geblieben, viel gereist ohne je ein Wort in fremder Sprache über seine Lippen zu lassen, immer aber wieder gern in den Londoner Warenhäusern seinen Einkäufen nachgehend. "He never seemed to be in a hurry."

Ungezählte Ehrungen aus allen Ländern der Welt sind ihm zugeflossen, bis er im denkwürdigen Spätsommer 1940 seine letzte Ruhestätte an der Seite NEWTONs und seines Schülers RUTHERFORD in Westminster Abbey fand. So hat uns Lord RAYLEIGH in "The Life of Sir J. J. THOMSON" ein Werk geschenkt, das uns ein Bild dieses Mannes vermittelt, wie es die "Cambridge men" mit sich tragen: "We might perhaps laugh at his little peculiarities, but we knew he was a great man, and we all loved him."

E. MIESCHER

Informationen - Informations - Informazioni - Informations

Experientia vor (300) Jahren

Wie ISAAC NEWTON später der "Royal Society" mitteilt (1683), soll in der "Astronomia philolaica" (Paris 1645) des französischen Abtes ISMAEL BOULLIAUD (BULLIALDUS, 1605—1694) zum ersten Mal von der Gravitationskraft die Rede sein. Die Stelle des im übrigen nur in bedeutenden Werken lautend in deutscher Übersetzung so folgt: "Jene körperliche Kraft, mit welcher die Sonne die Planeten erfaßt und an sich festhält (harugat), ist ihm (d. h. KEPLER) handgreiflich nahe; sie wird in geraden Linien in die ganze Weite des Weltalls hinausgeschickt und wie eine Art Sonne mit ihrem Körper in Schwingung versetzt. Da es sich also um eine körperliche Kraft handelt, wird sie vermindert und abgeschwächt (extenuatur) bei zunehmendem Abstand und Zwischenraum. Und zwar ist diese Verminderung dieselbe wie beim Licht, nämlich doppelt so groß wie die Entfernung, aber in umgekehrtem Sinn." (Buch I, S. 23.) Der böhmische Kapuziner ANTON MARIA SCHYR-

LAEUS DE RHEITA (Kloster Rheit, 1597—1660) konstruiert in Anlehnung an theoretische Formulierungen von KEPLER das erste terrestrische Fernrohr und verwendet in seinem Werk "Oculus Enoch et Eliae" (Antwerpen 1645) erstmals die Bezeichnungen Okular und Objektiv.

FERDINAND II., Großherzog von Toskana (1610 bis 1670), erfindet das Kondensationshygrometer, das auf dem Prinzip des Tauniederschlags auf einem polierten Körper in Abhängigkeit von einer bestimmten Temperaturverminderung beruht.

Inmitten der politischen Wirren zu Beginn der Cromwell'schen Ära treten in London einige Gelehrte (unter ihnen ROBERT BOYLE) zum sogenannten "invisible college" zusammen. Aus dieser Vereinigung konstituiert sich 1663 die berühmte "Royal Society".

MARC AURELIO SEVERINO in Neapel (1580—1656) vertritt in seiner "Zootomia Democritea" die Auffassung von einer gemeinsamen Organisation des gesamten Tierreichs und betont den Wert der Zootomie für die anatomische Forschung.

H. BUESS

Kongresse

Unter dem Vorsitz von R. MATTHEY wurde am 17. und 18. März 1945 in Lausanne die Frühjahrstagung der Schweizerischen Zoologischen Gesellschaft abgehalten. Die wissenschaftlichen Mitteilungen betrafen cytologische, histologische, parasitologische, entwicklungsphysiologische, genetische und biologische Probleme. Unter anderem referierten Mitarbeiter von F. E. LEHMANN, Bern, über das Wirkungsbild einiger Substanzen, welche Zellteilungsvorgänge am Tubifex-Ei hemmen oder blockieren. Stilboestrol, Colchicin, Naphtho- und Phenanthrenchinon sind solche antimitotischen Stoffe. Einige Substanzen hemmen die Zellteilung, indem sie in erster Linie die Tätigkeit der Zelloberfläche lähmen, ohne daß dabei die Kernstruktur wesentlich geschädigt würde. Zu diesen inhibtiven Substanzen gehören die niedrigen Chinone, das Benzochinon und das Naphthochinon. Diese Stoffe können noch in relativ schwachen Konzentrationen die Zellteilung irreversibel hemmen, ohne die Kernteilung völlig zu blockieren und ohne das Chromatin merkbar zu schädigen. Das Unterbleiben der Plasmateilung, verbunden mit dem Weitergehen der Kernteilung, führt entweder zu polyploiden Kernen oder zu mehrkernigen Zellen. Colchicin, Stilboestrol und Phenanthrenchinon sind antimitotische Stoffe, bei denen, zusammen mit der irreversiblen Hemmung der Plasmateilung, eine mehr oder weniger weitgehende Zerstörung der achromatischen wie der chromatischen Komponenten des Kernapparates erfolgt. Der destruktive Effekt der einzelnen Substanzen ist deutlich verschieden. Das Stilboestrol scheint während der Metaphase und der Anaphase maximal auflösend zu wirken, das Phenanthrenchinon trifft dieselbe Phase. Für seine Wirkung ist jedoch typisch, daß der Teilungsapparat häufig in Spindel und Asteren zerfällt. Spindel und Chromosomen lösen sich dabei weitgehend auf. Das Colchicin schließlich bewirkt eine Auflösung der Kernstrukturen hauptsächlich in der Pro- und Telophase. Die Befunde LEHMANNs gestatten, den antimitotischen Effekt verschiedener Stoffe mit Hilfe des Tubifextestes genau zu erfassen und für jede geprüfte Substanz ein charakteristisches Wirkungsbild zu entwerfen. Das Verschwinden der embryonalen Zellkerne nach chemi-

scher Behandlung ist bisher in diesem Ausmaße nur bei Tubifexeiern beobachtet worden. Dank ihrer verschiedenen Wirkungsweise kommt diesen antimitotischen Stoffen eine erhebliche Bedeutung für die zukünftige Analyse des Zellteilungsgeschehens zu.

Gründung eines Forschungsinstitutes

Am 4. Mai 1944 wurde in Basel das Schweizerische Tropeninstitut gegründet, welches an der Universität allgemeine Tropenkurse durchführt. In Zusammenarbeit mit einer tropenklinischen Abteilung werden Malaria-kurse für die Ärztemissionen des Schweizerischen Roten Kreuzes abgehalten. In den Interniertenlagern untergebrachte französische und indische Hilfstruppen gestatteten die Durchführung hämatologischer Untersuchungen. An der Anophelesstation des Tropeninstitutes konnte R. GEIGY zeigen, daß die in der Schweiz lebenden Anophelesarten, bifurcatus und maculipennis, gegen Plasmodium vivax nicht immun sind. Die Gefahr der Ausbreitung eines Infektionsherdes in der Schweiz ist aber sehr gering, da selbst im Versuch kaum 9% der auf Gameten-trägern genährten Anophelen infektionsgefährlich werden. K. SCHÄFFER überprüfte nochmals die Kernverhältnisse bei Plasmodium vivax und stellte fest, daß bei Ringformen und Teilungsformen die Kerne feulgenpositiv reagieren.

Nomination d'un nouveau directeur de l'Institut Pasteur à Paris

Comme successeur de Monsieur LOUIS MARTIN a été nommé en qualité de nouveau directeur de l'Institut Pasteur à Paris Monsieur JACQUES TRÉFOUEL. M. TRÉFOUEL s'est fait connaître par sa découverte faite en 1935 selon laquelle l'élément efficace du Prontosil, introduit dans la thérapie par Domagk, est le p.-Aminophénylsulfamide, le sulfanilamide, c'est-à-dire une molécule d'une structure simple qui n'est pas un colorant.

EXPERIENTIA NR. 2

Zusammenfassende Artikel - Exposés d'ensemble - Esposizioni generali - General reports:

E. C. G. STUECKELBERG: L'Etat actuel de la théorie des Quanta

E. v. D. PAHLEN: Moderne Kosmogonie

R. MATTHEY: L'évolution de la formule chromosomiale chez les Vertébrés



Die Entdeckung der insektentötenden Wirkung von DDT ist das
Verdienst der J. R. Geigy AG., Basel (Schweiz).

Die Original-DDT-GEIGY-Präparate

GESAROL NEOCID TRIX

werden in der ganzen Welt mit Erfolg angewendet.



Vernichten schädliche Insekten

Schützen die Kulturpflanzen

Verhüten von Insekten übertragene Krankheiten,

wie Flecktyphus, Malaria.

J. R. GEIGY AG., Pharmazeutische Abteilung, BASEL (Schweiz)

Neuerscheinung

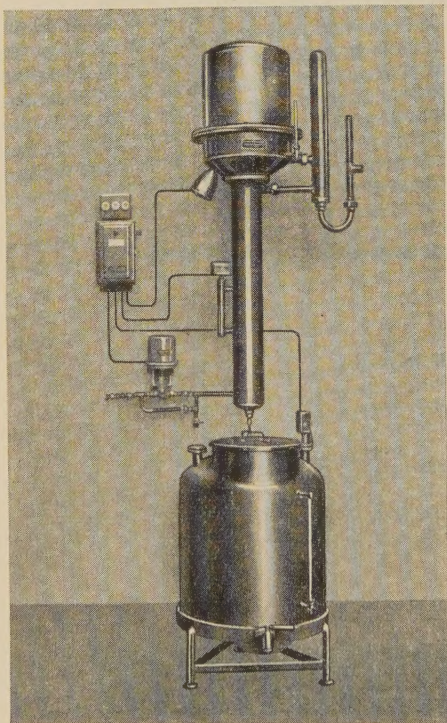
ERICH V. SCHMID

Ins Innere von Kunststoffen und Kautschuken

Aus der Riesenzahl der synthetischen Kunststoffe, die heute unter den verschiedensten Namen auf dem Markte sind, greift der Verfasser nur einen Teil heraus. Es ist die große Gruppe der Polymerisat-Kunststoffe, unter die auch die künstlichen Kautschuke gezählt werden. Diese Schrift wendet sich in erster Linie an den interessierten Laien und dürfte auch ohne große chemische Vorkenntnisse verständlich sein. An Hand einfacher Molekülbilder und Beispiele werden die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften sowie Herstellung und Verwendung klargelegt.

96 Seiten mit 60 Abbildungen und 8 Tabellen. Preis in Ganzleinwand gebunden Fr. 11.50
Prospekt auf Verlangen. Durch jede Buchhandlung zu beziehen.

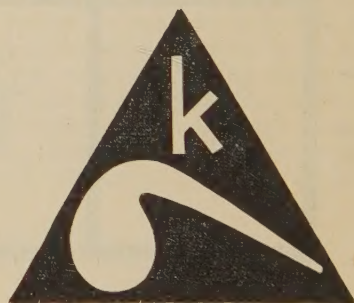
VERLAG BIRKHÄUSER BASEL



UNITYP-WASSERDESTILLIER-APPARAT
elektrisch geheizt!

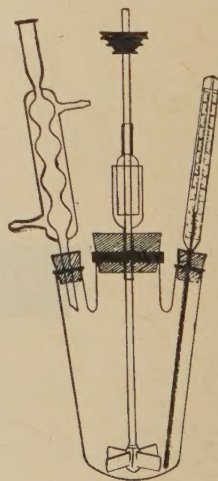
Bau von ganzen Anlagen für Destillation, Rektifikation, Extraktion, Konzentration etc., Rührwerks-Apparate, Emulgier- und Homogenisier-Maschinen, Trocken-Walzen und -Schränke.

Koehler, Bosshardt & Cie., Basel 19
Apparate- und Kesselbau, Kupferschmiede



GLASAPPARATE-FABRIK

Laboratoriumsbedarf



Ernst Keller & Co.

Basel, Voltastraße 102